

# SUMMARY

Since their emergence in the 1930s, electron microscopes have become an essential tool for the study of matter down to the sub-nanometer resolution, several orders of magnitude beyond that of conventional optical imaging. Nowadays, the capabilities of both transmission (TEM) and scanning (SEM) electron microscopes go beyond imaging, offering new methods to characterize matter at the nanoscale. Information such as chemical composition and electrical properties can now be obtained using either TEM or SEMs. In particular, cathodoluminescence (CL) microscopy, which analyzes the light emitted by matter after excitation with a high-energy electron, allows us to study the optical properties of a material with a high spatial resolution.

In parallel to the development of electron-based analysis techniques, ultrafast electron microscopy (UEM) has emerged to access to the temporal dimension of electron-matter interaction, thus enabling the study of ultrafast processes in a material at the nanoscale. Moreover, pump-probe techniques inside UEMs have been developed, which are based on the excitation of a material with both electrons and light, thus combining high spatial and temporal resolution. Until now, most electron-based pump-probe schemes have been developed in TEMs, and only a few pump-probe experiments based on SEMs have been realized. Hence, the full potential of USEM still needs to be explored. Additionally, the development of UEM has enabled the control of electron excitation of materials up to the single-electron regime, thus demanding a deep understanding of the dynamics of electron-matter interactions.

In this thesis we investigate the processes involved in the interaction of electrons with materials through the analysis of CL emission. In the first part of the thesis we introduce the design and implementation of pump-probe CL (PP-CL) microscopy, a new SEM-based technique to study the luminescence after synchronous excitation of matter with electron and light pulses. In contrast to previous techniques, in which the electron always acts as a probe, here we can use the electron either as a pump or as a probe, thus allowing us to gain new insights into the dynamics of excitation of matter with electrons. In the second part of the thesis, we apply PP-CL, together with second-order autocorrelation measurements of the CL emission, to investigate the dynamics of electron-matter interaction.

In Chapter 2, we present the design and characterization of our ultrafast scanning electron microscope (USEM), which is based on a laser-driven Schottky field-emission gun. We review the fundamentals of continuous and pulsed electron emission, and the main parameters that regulate each process. We continue by describing the technical aspects of our USEM, including the alignment procedure of the fs laser on the electron cathode. We provide a characterization of the pho-

togenerated electron pulses and discuss the different regimes in which the USEM can operate, for either high current or good spatial resolution. We present measurements of electron energy spread in a USEM for continuous ( $\sim 0.72$  eV) and pulsed electron emission. In the latter, we find that the lowest energy spread is 0.77 eV for pulses containing less than one electron, on average, corresponding to an estimated pulse duration on the sample of 416 fs. In the case of  $\sim 1000$  electrons per pulse, the energy spread increases to 14.4 eV (6.4 ps) due to Coulomb repulsion between electrons from the same pulse. Finally, we characterize the spatial resolution of the USEM for different operating regimes. We obtain a resolution of  $\sim 90$  nm and discuss the parameters that affect the resolution, as well as possible improvements to bring it down to the 5 – 10 nm range.

In Chapter 3 we introduce the first pump-probe CL microscope, combining the generation of ultrafast electron pulses from Chapter 2 with the injection of laser light into the sample. In the first part of the chapter we discuss the technical aspects and different methods to analyze the luminescence of the sample, including spectroscopic, time-correlated and lock-in measurements. In the second part we evaluate the differences and similarities between electron and laser excitation of a semiconductor, which should be considered in PP-CL experiments. We present a systematic comparison of CL and photoluminescence (PL) measurements on GaAs and GaN substrates, and discuss the deposited energy density, absorption depth, spectra, quantum efficiency and carrier dynamics. Finally, we present initial investigations of PP-CL measurements on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , in which we observe up to a  $\sim 20\%$  enhancement of CL emission in the nanosecond timescale after excitation of the sample. In this case, the electron is used as a probe to evaluate the changes in carrier dynamics induced by the laser.

One of the advantages of PP-CL microscopy is that it allows us to use the electron as a pump, thus providing complementary insights of electron and light excitation. In Chapter 4 we exploit this capability by showing charge-state conversion in diamond nitrogen-vacancy (NV) centers upon 5 keV pulsed electron irradiation. NV centers are promising single-photon sources that are present in two charge states:  $\text{NV}^0$  and  $\text{NV}^-$ . In particular, centers in the  $\text{NV}^-$  state have received attention for applications in quantum technology, given their long electron spin coherence time. While both states can be probed in PL, each with a characteristic emission spectrum (575 nm for  $\text{NV}^0$ , 637 nm for  $\text{NV}^-$ ), in CL only emission from the  $\text{NV}^0$  state is observed. Here we use our PP-CL setup to show that excitation of NV centers through electron-generated carriers results in the transition of centers from the  $\text{NV}^-$  to the  $\text{NV}^0$  state. We develop a rate-equation model based on the experimental data accounting for carrier diffusion (with a characteristic time of 0.8 ns),  $\text{NV}^0$  spontaneous emission ( $\sim 20$  ns) and  $\text{NV}^0 \rightarrow \text{NV}^-$  back transfer (500 ms). These results show new insights into the differences between electron excitation of NV centers and conventional laser excitation.

In Chapter 5 we continue exploring the fundamental properties of electron-matter interaction, this time through the investigation of photon correlations of CL emission. CL measurements of the second-order autocorrelation ( $g^{(2)}(\tau)$ ) func-

tion exhibit strong photon bunching ( $g^{(2)}(0) \gg 1$ ), due to the fact that excitation of a sample with a single high-energy electron can result in the emission of multiple photons. Until now, photon bunching in CL was described by means of numerical (Monte-Carlo) modelling. Here we develop a fully analytical model to describe the amplitude of bunching ( $g^{(2)}(0)$ ) as a function of electron beam current (or number of electrons per pulse), emitter lifetime, electron pulse width (in the case of pulsed electron beams) and electron excitation probability ( $\gamma$ ). The latter is defined as the probability that an electron creates at least one interaction (bulk plasmon) around the emitter, and thus provides a way to quantify electron-matter interaction. We test our model with  $g^{(2)}(\tau)$  measurements on InGaN/GaN quantum wells, and further expand it theoretically and experimentally using pulsed beams generated with an electrostatic beam blanker (ns pulses) and a laser-driven cathode (ps pulses). In this particular sample we obtain excitation efficiencies of  $\gamma = 0.13$  and  $0.05$  (for 10 and 8 keV electron beams, respectively), and we conclude that excitation with ultrashort and dense electron pulses ( $\sim 500$  electrons per pulse) does not induce nonlinear effects in these quantum wells.

Overall, this thesis gives new insights into how high-energy electrons interact with matter through state of the art cathodoluminescence experiments and theoretical analysis. It introduces pump-probe cathodoluminescence (PP-CL) microscopy as a new method to study material excitation at ultrafast timescales. We envision that PP-CL can be further exploited to give new insights into key processes in materials, such as carrier dynamics and defect saturation in semiconductors, including photovoltaic materials, reversible phase transformations, and hot-carrier generation and thermal relaxation in nanostructures. The pump-probe configuration also enables to perform Raman spectroscopy measurements, in which electron-induced material excitations can be probed at the ps timescale. Moreover, it inspires the development of photon-induced near-field electron microscopy in an SEM, thus bringing new capabilities to ultrafast SEMs.



# SAMENVATTING

Sinds hun opkomst in de jaren dertig van de vorige eeuw zijn elektronenmicroscopen essentieel geworden in het bestuderen van materie met sub-nanometer resolutie, een aantal ordes van grootte beter dan die van conventionele optische beeldvorming. Tegenwoordig gaan de mogelijkheden van zowel transmissie- (TEM) als scanning- (SEM) elektronenmicroscopen verder dan beeldvorming en bieden ze nieuwe methoden om materie op nanoschaal te karakteriseren. Informatie zoals chemische samenstelling en elektrische eigenschappen kan nu worden verkregen met behulp van TEMs en SEMs. In het bijzonder stelt kathodoluminescentiemicroscopie (KL) ons in staat om de optische eigenschappen van een materiaal te bestuderen met hoge ruimtelijke resolutie. Een KL microscoop analyseert het licht dat wordt uitgezonden door materie nadat het is geëxciteerd met een hoogenergetisch elektron.

Parallel aan de ontwikkeling van analysetechnieken op basis van elektronen, is ultrasnelle elektronenmicroscopie (UEM) opgekomen. Met UEM kan een temporele resolutie worden behaald in de orde van grootte van de tijdsschaal van interacties tussen elektronen en materie. Hierdoor wordt het mogelijk om ultrasnelle processen in een materiaal op nanoschaal te bestuderen. Bovendien zijn er pompsondeer (*pump-probe*) technieken ontwikkeld binnen UEMs die zijn gebaseerd op de excitatie van een materiaal met zowel elektronen als licht, waardoor hoge ruimtelijke en temporele resolutie wordt gecombineerd. Tot nu toe zijn de meeste op elektronen gebaseerde pump-sondeer technieken ontwikkeld in TEMs en er zijn slechts een paar experimenten gerealiseerd voor pump-sondeer in SEMs. Daarom moet de volledige potentie van ultrasnelle scanning-elektronenmicroscopie (USEM) nog worden onderzocht. Daarnaast kunnen we door de ontwikkeling van UEM de elektronenexcitatie van een materiaal controleren tot op het niveau van enkele elektronen, wat ons diepgaand begrip verschaft van de interacties tussen elektronen en materie.

In dit proefschrift onderzoeken we de processen die betrokken zijn bij de interactie van elektronen met materialen door middel van de analyse van KL-emissie. In het eerste deel van het proefschrift introduceren we het ontwerp en de implementatie van pomp-sondeer KL (PS-KL) microscopie, een nieuwe op SEM gebaseerde techniek om de luminescentie te bestuderen na synchrone excitatie van materie met elektronen- en lichtpulsen. In tegenstelling tot eerdere technieken, waarbij het elektron altijd als sonde fungeert, kunnen we het elektron hier zowel als pomp of als sonde gebruiken, waardoor we nieuwe inzichten kunnen krijgen in de dynamica van de excitatie van materie met elektronen. In het tweede deel van het proefschrift passen we PS-KL toe, samen met tweede-orde autocorrelatiemetingen van de KL-emissie, om de dynamica van elektronen-materie-interactie te onderzoeken.

In Hoofdstuk 2 presenteren we het ontwerp en de karakterisering van onze USEM die is gebaseerd op een lasergedreven Schottky-veldemissiebron. We bespreken de grondbeginselen van continue en gepulseerde elektronenemissie en de belangrijkste parameters die elk proces beïnvloeden. Vervolgens beschrijven we de technische aspecten van onze USEM, inclusief de uitlijnprocedure van de femtoseconde laser op de elektronenkathode. We karakteriseren de fotogegeneerde elektronenpulsen en bespreken de verschillende regimes waarin de USEM kan werken, voor zowel hoge stroomsterkte als een goede ruimtelijke resolutie. We presenteren metingen van elektronenenergiespreiding in een USEM voor continue ( $\sim 0.72$  eV) en gepulseerde elektronenemissie. In het laatste geval vinden we de laagste energiespreiding  $0.77$  eV voor pulsen die gemiddeld minder dan één elektron bevatten, wat overeenkomt met een geschatte pulsduur op het preparaat van  $416$  fs. In het geval van  $\sim 1000$  elektronen per puls neemt de energiespreiding toe tot  $14.4$  eV ( $6.4$  ps) als gevolg van Coulomb-afstoting tussen elektronen binnen dezelfde puls. Ten slotte karakteriseren we de ruimtelijke resolutie van de USEM voor verschillende operationele regimes. We verkrijgen een resolutie van  $\sim 90$  nm en bespreken de parameters die de resolutie beïnvloeden, evenals mogelijke verbeteringen om deze terug te brengen tot het bereik van  $5 - 10$  nm.

In Hoofdstuk 3 introduceren we de eerste pomp-sondeer KL-microscopie die de generatie van ultrasnelle elektronenpulsen uit Hoofdstuk 2 combineert met de injectie van laserlicht in het preparaat. In het eerste deel van het hoofdstuk bespreken we de technische aspecten en verschillende methoden om de luminescentie van het monster te analyseren, inclusief spectroscopische, tijdgecorrleerde en lock-in metingen. In het tweede deel evalueren we de verschillen en overeenkomsten tussen elektronen- en laserexcitatie van een halfgeleider waarmee rekening moet worden gehouden in PS-KL-experimenten. We presenteren een systematische vergelijking van KL- en fotoluminescentie (FL)-metingen op GaAs- en GaN-substraten en bespreken de gedeponeerde energiedichtheid, absorptiediepte, spectra, het kwantumrendement en de ladingsdragerdynamica. Ten slotte presenteren we PS-KL-metingen van  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , waarin we tot  $\sim 20\%$  verhoging van KL-emissie zien op de nanoseconde-tijdschaal na excitatie van het preparaat. In dit geval wordt het elektron gebruikt als een sonde om de veranderingen in de dynamica van ladingsdragers te analyseren die door de laser worden geïnduceerd.

Eén van de voordelen van PS-KL-microscopie is dat het ons in staat stelt het elektron als pomp te gebruiken, waardoor aanvullende inzichten worden verkregen in elektronen- en lichtexcitatie. In Hoofdstuk 4 maken we gebruik van deze mogelijkheid door de omzetting van de ladingstoestand in diamantstikstof-defect (NV) centra te laten zien bij  $5$  keV gepulseerde elektronenbestraling. NV-centra zijn veelbelovende bronnen van individuele fotonen en kennen twee specifieke ladingstoestanden:  $\text{NV}^0$  en  $\text{NV}^-$ . Met name centra in de  $\text{NV}^-$ -toestand hebben aandacht gekregen voor toepassingen in de kwantumtechnologie, gezien de lange coherentietijd van de elektronenspin. Hoewel beide toestanden kunnen worden onderzocht in FL, elk met een karakteristiek emissiespectrum (piekend bij  $575$  nm voor  $\text{NV}^0$ , en  $637$  nm voor  $\text{NV}^-$ ), wordt in KL alleen emissie van de  $\text{NV}^0$ -toestand waargenomen.

Hier gebruiken we onze PS-KL-opstelling om aan te tonen dat excitatie van NV-centra via elektronen-gegenereerde ladingsdragers resulteert in de overgang van centra van de  $NV^-$  naar de  $NV^0$ -toestand. We ontwikkelen een reactiesnelheidsvergelijkingmodel op basis van de experimentele gegevens dat rekening houdt met diffusie van ladingsdragers (met een karakteristieke tijd van 0.8 ns), spontane emissie van de  $NV^0$  centra ( $\sim 20$  ns) en  $NV^0 \rightarrow NV^-$  terugoverdracht (500 ms). Deze resultaten geven nieuwe inzichten in de verschillen tussen elektronenexcitatie van NV-centra en conventionele laserexcitatie.

In Hoofdstuk 5 gaan we verder met het onderzoeken van de fundamentele aspecten van elektronen-materie interactie, deze keer door fotoncorrelaties van KL-emissie te onderzoeken. KL-metingen van de tweede-orde autocorrelatiefunctie ( $g^{(2)}(\tau)$ ) vertonen sterke fotonbundeling ( $g^{(2)}(0) \gg 1$ ) vanwege het feit dat excitatie van het preparaat met één hoogenergetisch elektron kan resulteren in de emissie van meerdere fotonen. Tot nu toe werd het bundelen van fotonen in KL beschreven door middel van numerieke (Monte-Carlo) modellering. Hier ontwikkelen we een volledig analytisch model om de amplitude van bundeling ( $g^{(2)}(0)$ ) te beschrijven als een functie van de stroom van de elektronenstraal (of aantal elektronen per puls), emitterlevensduur, duur van de elektronenpuls (in het geval van gepulseerde elektronenbundels) en de waarschijnlijkheid van elektronenexcitatie ( $\gamma$ ). De laatste wordt gedefinieerd als de kans dat een elektron ten minste één interactie (bulkplasmon) rond de emitter creëert en biedt dus een manier om de interactie tussen elektronen en materie te kwantificeren. We testen ons model met  $g^{(2)}(\tau)$ -metingen op InGaN / GaN-kwantumputten en breiden het theoretisch en experimenteel verder uit voor gepulseerde stralen die worden gegenereerd met een elektrostatische straalonderdrukker (ns-pulsen) en een lasergestuurde kathode (ps-pulsen). In dit specifieke preparaat vinden we excitatie-rendementen van  $\gamma = 0.13$  en  $0.05$  (voor respectievelijk elektronenbundels van 10 en 8 keV) en concluderen we dat excitatie met ultrakorte en compacte elektronenpulsen ( $\sim 500$  elektronen per puls) geen niet-lineaire effecten veroorzaakt in deze kwantumputten.

Dit proefschrift geeft nieuwe inzichten in hoe hoogenergetische elektronen interacteren met materie door middel van state-of-the-art kathodoluminescentie-experimenten en theoretische analyse. Het introduceert pump-sondeer kathodoluminescentie (PS-KL) microscopie als een nieuwe methode om materiaalexcitatie op ultrasnelle tijdschalen te bestuderen. We stellen ons voor dat PS-KL verder kan worden benut om nieuwe inzichten te geven in belangrijke processen in materialen, zoals ladingsdrager-dynamica en verzadiging van defecten in halfgeleiders inclusief fotovoltaïsche materialen, omkeerbare fasetransformaties, het genereren van hete ladingsdragers, en thermische relaxatie in nanostructuren. De pomp-sondeer configuratie maakt het ook mogelijk om Raman-spectroscopiemetingen uit te voeren waarbij elektronengeïnduceerde materiaalexcitaties kunnen worden onderzocht op de ps-tijdschaal. Bovendien inspireert het de ontwikkeling van fotongeïnduceerde nabije-veld-elektronenmicroscopie in een SEM, wat nieuwe mogelijkheden biedt voor ultrasnelle SEMs.





# RESUMEN

Desde su aparición en los años 30, los microscopios electrónicos se han convertido en una herramienta esencial para el estudio de la materia a escala sub-nanométrica, más allá del límite de resolución de la microscopía óptica convencional. Actualmente, los microscopios electrónicos, tanto los de transmisión (TEM) como los de barrido (MEB o SEM, por sus siglas en inglés), sirven para formar imágenes y ofrecen nuevos métodos para estudiar características de los materiales, tales como la composición química o las propiedades eléctricas, a escala nanométrica. En particular, la microscopía de catodoluminiscencia (CL) se basa en el análisis de la luz emitida por la materia tras ser excitada por un electrón de alta energía, permitiendo estudiar las propiedades ópticas de un material con una alta resolución espacial.

Paralelamente al avance en técnicas de análisis basadas en microscopios electrónicos, en los últimos años se ha desarrollado la microscopía electrónica ultrarrápida (UEM). La UEM brinda acceso a estudiar la dinámica de la interacción entre electrones y materia, dando lugar al análisis de procesos ultrarrápidos a escala nanométrica. Además, se han desarrollado técnicas de estilo bomba-sonda (*pump-probe*) dentro de los UEMs, basadas en la excitación de un material con electrones y luz de forma sincronizada. Esta técnica permite obtener una alta resolución tanto espacial como temporal. Sin embargo, hasta ahora la configuración de tipo bomba-sonda se ha realizado mayoritariamente en TEMs y sólo en algunos casos se han desarrollado experimentos en SEMs. Por lo tanto, aún queda por explorar el potencial de los microscopios electrónicos de barrido ultrarrápidos (USEM). Asimismo, el progreso en UEMs ofrece un gran control sobre la excitación de materia con electrones, pudiendo acceder al límite en el que sólo un electrón a la vez interacciona con la muestra. Para poder explotar esta gran precisión necesitamos una comprensión profunda de la dinámica de la interacción electrón-materia.

En esta tesis investigamos los procesos relacionados con la interacción de electrones con materiales a través del análisis de CL. En la primera parte de la tesis introducimos el diseño e implementación del microscopio de CL de tipo bomba-sonda (BS-CL o PP-CL, por sus siglas en inglés). Esta nueva técnica está desarrollada en un SEM y permite estudiar la luminiscencia de un material tras ser excitado con pulsos de luz y de electrones de forma sincronizada. Hasta ahora, los experimentos de tipo bomba-sonda en microscopios electrónicos se han limitado al uso de electrones para monitorear el estado de la muestra tras ser excitada ópticamente. Sin embargo, aquí también podemos utilizar los electrones para excitar la muestra, lo que aporta nueva información sobre cómo los electrones de alta energía excitan un material. En la segunda parte de la tesis, aplicamos la técnica de BS-CL, junto con medidas de autocorrelación de CL, para investigar la dinámica de interacción entre electrones y materia.

En el Capítulo 2 presentamos el diseño y caracterización de nuestro USEM, que está basado en un emisor de electrones de tipo Schottky excitado con un láser. Revisamos los procesos fundamentales de la emisión continua y pulsada de electrones, junto con los parámetros más importantes que rigen cada proceso. Seguidamente, describimos los aspectos técnicos de nuestro USEM, incluyendo el proceso de alineamiento de un láser de femtosegundos sobre el emisor de electrones. Discutimos la caracterización de los pulsos de electrones fotogenerados y analizamos los diferentes modos en los que nuestro USEM puede operar, permitiendo obtener una elevada corriente eléctrica o una buena resolución espacial. Presentamos medidas de la dispersión de energía de los electrones cuando son emitidos de forma continua ( $\sim 0.72$  eV) o pulsada. En el caso de pulsos de electrones obtenemos que la dispersión de energía más baja es de 0.77 eV, correspondiendo a pulsos que contienen menos de un electrón de media. Calculamos que esta dispersión equivale a una duración del pulso de electrones de aproximadamente 416 fs. En el caso de pulsos con aproximadamente 1000 electrones, la dispersión asciende a 14.4 eV (6.4 ps) debido a las repulsiones de Coulomb entre electrones del mismo pulso. Finalmente, en el capítulo caracterizamos la resolución espacial del USEM en función de la cantidad de electrones emitidos. Obtenemos una resolución de  $\sim 90$  nm y discutimos los parámetros determinantes y posibles mejoras para llegar al rango de 5 – 10 nm.

En el Capítulo 3 introducimos el primer microscopio de BS-CL, que combina la excitación de una muestra con pulsos de luz y con los pulsos de electrones ultrarrápidos descritos en el Capítulo 2. En la primera parte del capítulo discutimos los aspectos técnicos y métodos para analizar la luminiscencia de la muestra, incluyendo medidas espectroscópicas, de correlación temporal y mediante un amplificador lock-in. En la segunda parte evaluamos las diferencias entre la excitación de un semiconductor con electrones y con luz, las cuáles deben ser consideradas en cualquier experimento de BS-CL. Comparamos de forma sistemática experimentos de CL y fotoluminiscencia (FL) en muestras de GaAs y GaN, estudiando en cada caso la densidad de energía depositada, profundidad de absorción, espectro, eficiencia cuántica y dinámica de los portadores de carga (pares electrón-hueco). Finalmente, presentamos investigaciones preliminares de medidas de BS-CL en  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Observamos que la emisión de CL aumenta hasta un  $\sim 20\%$  tras excitar la muestra con luz y que este incremento desaparece en una escala de tiempo de nanosegundos. En este experimento utilizamos el electrón como sonda para evaluar los cambios inducidos por el láser en la dinámica de los portadores de carga.

Una de las ventajas de la microscopía BS-CL es que permite usar el electrón para excitar la muestra y el láser para monitorear los cambios inducidos por el electrón. Con esta configuración podemos acceder a información complementaria sobre cómo los electrones excitan una muestra en comparación con la luz. En el Capítulo 4 utilizamos esta configuración para demostrar la conversión del estado de carga de centros nitrógeno-vacante (NV) en diamante tras ser excitados por pulsos de electrones de 5 keV. Los centros NV son fuentes de fotones individuales y pueden existir en dos estados de carga diferentes:  $\text{NV}^0$  y  $\text{NV}^-$ . En particular, los centros en el estado  $\text{NV}^-$  son los que más atención suelen recibir para aplicacio-

nes en tecnologías cuánticas, dado su largo tiempo de coherencia del espín. En FL, ambos estados pueden ser detectados y cada uno exhibe un espectro de emisión característico (575 nm en el caso de  $NV^0$ , 637 nm en el de  $NV^-$ ). Sin embargo, en CL normalmente sólo se observa emisión del estado  $NV^0$ . En este capítulo utilizamos nuestro microscopio BS-CL para demostrar que cuando los electrones inciden sobre los centros NV provocan la conversión de centros del estado  $NV^-$  al  $NV^0$ . Desarrollamos un modelo basado en los datos experimentales, teniendo en cuenta la difusión de portadores de carga (en un tiempo característico de 0.8 ns), emisión espontánea de  $NV^0$  ( $\sim 20$  ns) y transición de centros  $NV^0$  de vuelta al estado  $NV^-$  (500 ms). Estos resultados ofrecen una mayor comprensión sobre las diferencias entre la excitación de centros NV con electrones y con luz.

En el Capítulo 5 continuamos explorando las propiedades fundamentales de la interacción de electrones con la materia, esta vez investigando las correlaciones entre fotones en CL. Medidas de la función de autocorrelación de segundo orden ( $g^{(2)}(\tau)$ ) de CL demuestran que los fotones se emiten en grupos ( $g^{(2)}(0) \gg 1$ ). Este hecho es debido a que la excitación de la muestra con un solo electrón de alta energía puede causar la emisión de más de un fotón a la vez. Sin embargo, hasta ahora este fenómeno se ha evaluado mediante modelos numéricos (de tipo Monte-Carlo). En este capítulo desarrollamos un modelo íntegramente analítico que describe la magnitud del agrupamiento de fotones ( $g^{(2)}(0)$ ) en función de la corriente eléctrica (o número de electrones por pulso), el tiempo de vida del emisor de luz, la duración del pulso de electrones (en el caso de un haz de electrones pulsado) y la probabilidad de excitación por electrón ( $\gamma$ ). Esta última se define como la probabilidad de que un electrón cree al menos una interacción (plasmón de volumen) alrededor del emisor de luz, por lo que ofrece una forma de cuantificar la interacción entre electrones y materia. Evaluamos nuestro modelo con medidas de  $g^{(2)}(\tau)$  en pozos cuánticos de InGaN/GaN usando haces de electrones continuos. Además, expandimos el modelo tanto teórica como experimentalmente para casos de pulsos de electrones generados mediante dos técnicas diferentes: la desviación electrostática con bloqueo parcial del haz de electrones (pulsos de ns) y la fotoemisión de electrones al focalizar un láser de femtosegundos sobre el emisor de electrones (pulsos de ps). Obtenemos que la probabilidad de excitación de los pozos cuánticos es de  $\gamma = 0,13$  y  $0,05$  en el caso de electrones con energía de 10 y 8 keV, respectivamente. Asimismo, concluimos que no se observan efectos no-lineales en la luminiscencia de los pozos cuánticos aun cuando estos son excitados con pulsos de electrones ultrarrápidos y densos ( $\sim 500$  electrones por pulso).

En conclusión, esta tesis ofrece nueva información sobre cómo los electrones de alta energía interactúan con la materia a través de experimentos de catodoluminiscencia de vanguardia y análisis teóricos. La tesis introduce la microscopía de catodoluminiscencia de tipo bomba-sonda como un método nuevo para estudiar la excitación de materiales en una escala temporal muy corta. Prevemos que el microscopio BS-CL pueda aprovecharse más para brindar una mayor comprensión de procesos clave en materiales, como la dinámica de los portadores de carga y saturación de defectos en semiconductores, incluyendo materiales fotovoltaicos,

transformaciones de fase reversibles, la generación de portadores de carga calientes y la relajación térmica en nanoestructuras. La configuración de tipo bomba-sonda también permite llevar a cabo medidas de espectroscopía de Raman, en la que podemos monitorear los procesos inducidos por el electrón en la materia en una escala de tiempo de ps. Además, este microscopio inspira el desarrollo de la microscopía electrónica de campo cercano inducido por fotones (PINEM, por sus siglas en inglés) dentro de un SEM, aportando así nuevas capacidades a los SEMs ultrarrápidos.

# RESUM

Des de la seva aparició en els anys 30, els microscopis electrònics s'han convertit en una eina essencial per a l'estudi de la matèria a escala sub-nanomètrica, més enllà del límit de resolució de la microscòpia òptica convencional. Actualment, els microscopis electrònics tant de transmissió (TEM) com de rastreig (SEM, per les seves sigles en anglès) permeten formar imatges i estudiar característiques d'un material, tal com la composició química o les propietats elèctriques, a escala nanomètrica. En particular, la microscòpia de catodoluminescència (CL), basada en l'anàlisi de la llum emesa quan un electró d'alta energia incideix sobre un material, ens permet estudiar les propietats òptiques de la matèria amb una alta resolució espacial.

Paral·lelament al desenvolupament de tècniques d'anàlisi basades en microscopis electrònics, en els últims anys ha sorgit la microscòpia electrònica ultraràpida (UEM). La UEM permet estudiar la dinàmica de la interacció d'electrons amb la matèria i, per tant, estudiar els processos ultraràpids que s'esdevenen en un material a escala nanomètrica. A més a més, s'han desenvolupat tècniques de tipus bomba-sonda (*pump-probe*) en els UEMs basades en l'excitació sincronitzada d'un material amb electrons i llum. Aquesta configuració permet obtenir una alta resolució tant espacial com temporal. Fins ara, la configuració de tipus bomba-sonda s'ha desenvolupat sobretot en TEMs i només s'han realitzat alguns experiments en SEMs. Per tant, encara queda per explorar el potencial dels microscopis electrònics de rastreig ultraràpids (USEM). Addicionalment, el desenvolupament de la UEM ofereix un gran control sobre l'excitació de la matèria amb electrons fins a l'extrem en què només un electró alhora interacciona amb la mostra. Per poder explotar aquesta precisió en l'excitació amb electrons necessitem una comprensió profunda de la dinàmica de la interacció entre electrons i matèria.

En aquesta tesi investiguem els processos implicats en la interacció d'electrons amb materials a través de l'anàlisi de CL. En la primera part de la tesi introduïm el disseny i implementació del microscopi de catodoluminescència de tipus bomba-sonda (BS-CL). Aquesta nova tècnica, que està desenvolupada dins un SEM, ens permet estudiar la luminescència d'un material quan és excitat amb polsos tant de llum com d'electrons. Fins ara, les tècniques de bomba-sonda desenvolupades en microscopis electrònics s'han limitat a l'ús de l'electró com a sonda, és a dir, per monitorar l'estat de la mostra després de ser excitada òpticament. En canvi, aquí també podem utilitzar l'electró per excitar la mostra, fet que ens permet obtenir nova informació sobre com els electrons d'alta energia exciten un material. En la segona part de la tesi, apliquem la microscòpia BS-CL, junt amb mesures d'auto-correlació de CL, per tal d'investigar la dinàmica de la interacció dels electrons amb la matèria.

En el Capítol 2 presentem el disseny i caracterització del nostre USEM, basat en

una font d'electrons de tipus Schottky excitada amb un làser. Revisem els processos fonamentals de l'emissió de feixos d'electrons continus i polsats i els paràmetres més importants que regulen cada procés. Continuem descrivint els aspectes tècnics del nostre USEM, com per exemple el posicionament del làser de femtosegons sobre la font d'electrons. Seguidament, caracteritzem els polsos d'electrons fotogenerats i considerem els diferents modes d'operació en els que el nostre USEM pot operar, per tal d'obtenir una gran quantitat de corrent elèctric o una bona resolució espacial. Presentem mesures de la dispersió energètica dels electrons en un USEM tant en el cas d'emissió d'electrons contínua ( $\sim 0.72$  eV) com polsada. En el cas de polsos d'electrons obtenim una dispersió d'energia mínima de 0.77 eV, que es correspon al cas de polsos que contenen menys d'un electró de mitja. Calculem que aquesta dispersió energètica correspon a una duració estimada del pols de 416 fs. En el cas de polsos amb aproximadament 1000 electrons, la dispersió augmenta fins a 14.4 eV (6.4 ps) a causa de la repulsió de Coulomb entre electrons dins del mateix pols. Finalment, caracteritzem la resolució espacial del USEM en funció de la quantitat d'electrons emesos. Obtenim una resolució de  $\sim 90$  nm i descrivim els paràmetres determinants i les possibles millores que cal portar a terme per arribar al rang de 5 – 10 nm.

En el Capítol 3 introduïm el primer microscopi de catodoluminescència de BS-CL, en el qual combinem l'excitació d'una mostra amb polsos de llum i els polsos d'electrons ultraràpids descrits en el Capítol 2. En la primera part del capítol considerem els aspectes tècnics i diversos mètodes per analitzar la luminescència de la mostra. Aquestes formes de detecció de llum inclouen mesures espectroscòpiques, de correlació temporal i amb un amplificador lock-in. En la segona part avaluem les diferències entre l'excitació d'un semiconductor amb electrons i amb llum, les quals són essencials en qualsevol experiment de BS-CL. Comparem de forma sistemàtica mesures de CL i fotoluminescència (FL) en mostres de GaAs i GaN mitjançant l'estudi en cada cas de la densitat d'energia dipositada, profunditat d'absorció, espectre, eficiència quàntica i dinàmica dels portadors de càrrega (parells d'electró-forat). Finalment, presentem els primers resultats de mesures de BS-CL en una mostra de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Obtenim que l'emissió de CL augmenta fins a un  $\sim 20\%$  quan el làser ha excitat prèviament la mostra i que aquest efecte desapareix en una escala de temps de nanosegons. En aquest experiment, emprem l'electró com a sonda per avaluar els canvis en la dinàmica dels portadors de càrrega induïts per l'excitació amb el làser.

Un dels avantatges de la microscòpia de BS-CL és que ens permet emprar l'electró per excitar la mostra i el làser per avaluar els canvis induïts per l'electró. Amb aquesta configuració podem obtenir informació complementària sobre la diferència entre excitació amb llum i amb electrons. En el Capítol 4 explorem aquesta capacitat per demostrar la conversió de l'estat de càrrega de centres nitrogenvacant (NV) en diamant després de ser excitats amb polsos d'electrons de 5 keV. Els centres NV són fonts de fotons individuals i poden existir en dos estats de càrrega diferents:  $\text{NV}^0$  i  $\text{NV}^-$ . En particular, els centres en l'estat  $\text{NV}^-$  són els més estudiats per a aplicacions en tecnologies quàntiques, gràcies al seu llarg temps de

coherència d'espí. Ambdós estats són detectats en mesures de FL, cadascun amb un espectre característic (575 nm per  $NV^0$ , 637 nm per  $NV^-$ ). Malgrat això, en CL normalment només podem observar l'emissió de l'estat  $NV^0$ . En aquest capítol emprem el nostre microscopi de BS-CL per demostrar que quan els electrons incideixen sobre els centres NV provoquen la conversió de centres en l'estat  $NV^-$  a l'estat  $NV^0$ . Desenvolupem un model basat en les dades experimentals que té en compte la difusió dels portadors de càrrega (amb un temps característic de 0.8 ns), l'emissió espontània de  $NV^0$  (~ 20 ns) i la conversió de centres en l'estat  $NV^0$  un altre cop cap a l'estat  $NV^-$  (500 ms). Aquests resultats ofereixen nova informació sobre com els electrons exciten els centres NV en comparació amb l'excitació òptica convencional.

En el Capítol 5 continuem explorant les propietats fonamentals de la interacció dels electrons amb la matèria, aquest cop mitjançant la investigació de correlacions entre fotons de CL. Mesures de la funció d'autocorrelació de segon ordre ( $g^{(2)}(\tau)$ ) de CL demostren que els fotons s'emeten en grups ( $g^{(2)}(0) \gg 1$ ). Aquest agrupament de fotons es dona perquè l'excitació d'una mostra amb un sol electró d'alta energia pot resultar en l'emissió de més d'un fotó. Fins ara, l'agrupament de fotons en CL s'ha estudiat mitjançant models numèrics (de tipus Monte-Carlo). En aquest capítol desenvolupem un model completament analític per descriure la magnitud d'aquest agrupament de fotons ( $g^{(2)}(0)$ ) en funció de la quantitat de corrent elèctric (o nombre d'electrons per pols), temps de vida de l'emissor de llum, duració del pols d'electrons (en el cas d'un feix d'electrons polsat) i la probabilitat d'excitació per electró ( $\gamma$ ). Aquesta última es defineix com la probabilitat que un electró creï com a mínim una interacció (plasmó de volum) prop l'emissor de llum. Per tant,  $\gamma$  ens permet quantificar la interacció d'electrons amb matèria. Avaluem el nostre model amb mesures de  $g^{(2)}(\tau)$  de pous quàntics de InGaN/GaN utilitzant un feix d'electrons continu. A més a més, ampliem el model tan teòricament com experimentalment emprant feixos polsats d'electrons generats amb mètodes diferents: la desviació i bloqueig parcial del feix (polsos de ns) o la fotoemissió d'electrons quan s'excita la font d'electrons amb un làser (polsos de ps). Obtenim que l'eficiència d'excitació dels pous quàntics en aquesta mostra en concret és de  $\gamma = 0.13$  i  $0.05$  en el cas d'electrons amb energia de 10 i 8 keV, respectivament. També concloem que la mostra no exhibeix efectes no-lineals tot i ser excitada per polsos d'electrons ultraràpids i densos (~ 500 electrons per pols).

En conclusió, aquesta tesi dona nova informació sobre com els electrons interaccionen amb la matèria mitjançant experiments de catodoluminescència d'avantguarda i anàlisis teòriques. Introduïm la microscòpia de catodoluminescència de tipus bomba-sonda com un mètode nou per estudiar l'excitació de materials a escales temporals ultracurtes. Preveiem que la microscòpia de BS-CL es pot explorar més per oferir nova informació sobre processos claus en materials, tals com la dinàmica de parells d'electró-forat i saturació de defectes en semiconductors, tals com materials fotovoltaics, transformacions de fase reversibles, la generació de portadors de càrrega calents i la relaxació tèrmica en nanoestructures. La configuració de tipus bomba-sonda també permet realitzar mesures d'espectroscòpia Ra-

man que permeten estudiar els processos generats per l'electró dins d'un material a una escala temporal de ps. A més, aquesta configuració inspira el desenvolupament de microscòpia electrònica de camp proper induït per fotons (PINEM, per les seves sigles en anglès) dins d'un SEM, que proporciona noves capacitats als SEMs ultraràpids.



# ACKNOWLEDGEMENTS

Doing a PhD is a journey that has shaped me at a professional and personal level. Luckily, I have not been alone in this journey, but I have been surrounded by extraordinary people that have made it possible and have helped me in many different ways. I would like to thank everybody that has supported me during these four years, directly or indirectly.

First of all, I want to thank my supervisor, Albert. I feel very lucky that I could be part of your group. I have learned a lot from you, not only about physics but also about doing research and managing a group with passion and honesty. I am always impressed by your creative and innovative ideas, and your constant drive to reach new levels of understanding of physics and technology development. You also have the ability to motivate me by sharing your constant enthusiasm and good energy, even when experiments don't work as I expected. Thank you for always keeping your door (or Teams window) open to discuss anything, you always have a good piece of advice for any problem. Moreover, you also deeply care about your students, and I appreciate all the support that you have given me over these years. You are a truly inspiring supervisor, and I know that what I've learned from you will shape my career.

I've been lucky to have an also amazing co-supervisor. Sophie, I cannot express in words how grateful I am that you have been part of my PhD. I feel very lucky that I got to spend the first year of my PhD with you so that I could learn about electron microscopes, laser alignment, CL and models. But most importantly, you are a very generous, open-minded and empathetic supervisor and colleague, which set a great example for me to further develop as a researcher. Thank you for always believing in me. I love and admire your true love towards physics and research and your constant energy and good mood. Your passion for electrons is so contagious that I now have a whole thesis devoted to them :D

The Photonic Materials group truly feels like a small family, and I feel that I have learned something from each single member of the group. First of all, I am happy that the pump-probe CL sub-community grew along the years with amazing people that really pushed forward the development of the setup, and made me feel less lonely. Kelly, I am incredibly happy that you joined the group. You brought the setup to a new level, and I know that I can always count on you to have creative solutions to problems and critical feedback for any project. Working with you has been a pleasure, not only I learned a lot, but also I have personally enjoyed it: thank you very much for your sense of humour, your willingness to help and for being my friend. Nika, working with you has been a wonderful discovery. You are such a quick and critical learner and working with you has always been very fun and easy, even during the most stressful moments of my PhD. Thank you also for being such a

cheerful and empathetic colleague, I love having you around. Marnix, thank you for being such an independent and nice Master student. I really learned about carrier dynamics from you, and despite the complexity of the project you obtained beautiful and systematic comparison of PL/CL dynamics, as well as new insights, which have become part of this thesis. I know that you have a very successful research path ahead.

Outside of the little Quanta lab, many other group members have contributed to my PhD. Verena, you were one of the reasons why I wanted to stay at AMOLF, and you have been a pillar for me during all these years. Thank you for being such a good friend, for always understanding me and cheering me up. I admire your kindness, sharpness and your drive to make the world a better place: you definitely made the office a happier place for me! Matthias, thank you so much for all the help that you have always given me, especially for helping me with the energy spread measurements, which have become one of the most satisfying datasets of the thesis. I really enjoyed being your officemate and making fun of your food particularities! Nick, thank you for always being available to discuss anything, your passion for physics and eagerness to learn new things has been inspiring. Thank you also for caring about all of us and making sure that we had enough social life, I truly enjoyed our discussions about society and Dutch/Spanish/French cultures :) Toon, thank you for always being available to help me, I feel privileged to have such an experience CL user that I can count on. Tom, we started our journey together (almost) and I have really enjoyed seeing how you have become such a great researcher. I admire your organization skills, your capacity to formulate good questions and your eagerness to help: thank you for taking care that the group doesn't fall apart (or ends up without Lumerical licenses, which might be the same :P). Andrea, you bring so much energy and fun to the group! I am amazed that you can be such a great cook and host, making sure that we keep our social group-life active, while also doing an amazing and complex PhD: eres la leche ;) Stefan, it is great to have you in the group even if you're far away: I have always enjoyed talking to you and I love your attitude towards your research. Heleen, thanks for bringing such a positive energy to the group! Joris, I admire your sharpness and ability to make everybody feel understood and comfortable. You were an awesome officemate and half-roommate! I also want to thank the rest of the group, present and past members, for building such a strong and warm community: Evelijn, Daphne, Floris, Kyra, Cyrian, Benjamin B. and Mark K. Floortje: thank you very much for all your help (most of it 'in the shadow'). I am sure that the group would collapse without you!

A big part of my PhD has been devoted to building a setup, which I could have not been done without the amazing technical support that I have had. Dion, thank you for always being ready to help, the pump-probe setup would not be the same without you. Thanks for your creativity in finding new solutions and for listening to my ideas on how to improve the setup, and then building something a hundred times better. Hans Z., I feel very lucky that we have someone so experienced that dares to even lift a completely new microscope. Thank you for all your constant help and for always keeping a good dose of sense of humour in the lab. Erik Kieft,

thank you for always being available to answer nicely all of my questions and teaching me about electron optics. Igor, thank you for saving the Quanta from a shutdown and for taking care of it. I also want to thank the people from Delmic who have helped me with the developments and trouble-shooting of the setup: Éric Piel, Anders Muskens and Rallou Mygiaki.

Being at AMOLF is an inspiring experience: it is full of talented people with common features, such as enthusiasm and creativity, and at the same time very different interests, backgrounds and personalities. I want to thank everybody that contributes to building this sense of community at AMOLF. Kevin, thank you for being an awesome roommate, introducing me to Star Wars (with Sophie) and allowing me to be every time a bit meaner to you :P Nasim, it is always a pleasure being around you. Thank you for always bringing your bit of happiness, empathy and open mind. I also want to thank many other people with whom I have shared nice coffee and tea breaks (when they were a social event) or have simply make my time at AMOLF more pleasant: Robin, Sarah G., Alexander (thanks for being the best cat-sitter!), Lucie, Sangeetha, Julia, Isabelle, Mareike, Galja, Ruslan, Jenny, Parisa, Ilan and many more that I am probably forgetting. I also want to thank the group leaders of the nanophotonics department from creating a critical but still pleasant and familiar community: Femius, Esther, Erik, Said, Bruno and Ewold. And I want to extend my acknowledgement to all of the support people at AMOLF: ICT, electronics department, workshop, finance, reception, library, secretaries and more: you make working at AMOLF so easy.

Doing a PhD can be very absorbing and it can be difficult to disconnect from it, especially during the low times, but I have been extremely lucky to have a supporting and warm second family at home. Jans, I feel so lucky that I met you at the beginning of my adventure in Amsterdam. You are an amazing friend and roommate. Thank you for cheering me up with your lively attitude and for always taking care of me, either by making amazing birthday cakes (with Ferran) or by making sure that I was (almost) never skipping a meal, especially while writing my thesis :P Ferran, gràcies per portar una mica més de l'essència mediterrànea a casa. Gràcies pels teus genials risottos, pero escoltar les meves queixes sobre el PhD i per fer que el pis es senti més com casa. Només em queda poder-te guanyar a algun joc de taula. Alona, I am very happy that I got the chance to know you more. I loved our conversations at home, and I admire your creativity, your energy and your strong commitment to sustainability. And finally, I want to thank Alpha, who will never read this but brings me so much joy and is the best (non-human) quarantine companion.

I also want to thank other people that have stayed with me during these years, either in Amsterdam or further away. Noor, thank you for being my first friend in Amsterdam. Álvaro, Maria y Ferran: gracias por no desistir en vuestro intento de ser amigos de un ser diminuto. Hacer skype con vosotros me hace sentir como si no hubiesen pasado los años y hace que se me olvide cualquier preocupación. Anna, recordo sempre les nostres converses, tot i que esporàdiques, que em van ajudar molt a mantenir els peus a terra i sentir-me una mica més com a casa, especialment

a l'inici del doctorat. Joan i Alfredo, espero que quedin molts més Eurovisions per veure o anar junts! Maya, som una mica desastres per veure'ns tot i estar tan a prop, però m'encanta tenir una amiga de fa tant de temps tan a prop :) I also want to thank every single person that participated in the Vinyasa TT: thank you for creating such a supportive and open-minded community, and for bringing me out of my little physics bubble.

This thesis would not have been possible without the continuous support of my family. Mamà, papà: gràcies per motivar-me sempre a fer el que m'agrada, tot i que impliqués anar-me'n cada vegada una mica més enfora de vosaltres. Gràcies per sa vostra paciència i suport i per recordar-me cada vegada que torn a casa el que és realment important. Antònia Maria, gràcies per ser sa millor germana que puc demanar tot i que me passi temps sense contestar :P And finally, I want to thank Noel, who has probably had the most diverse number of roles in my PhD, ranging from partner to optics consultant. Eres mi base, quien me apoya incondicionalmente y me recuerda constantemente lo que me hace feliz. Gracias por hacer del sentido del humor nuestra mejor arma, por sacar la mejor versión de mi misma, por tu optimismo y generosidad, por tu escepticismo y simplemente por compartir tu vida conmigo.

## ABOUT THE AUTHOR

M. Magdalena (Magda) Solà Garcia was born on April 11th 1992 in Binissalem (Mallorca, Spain), where she grew up and obtained her high school diploma from IES Binissalem. In 2010 she moved to Barcelona to study Engineering Physics at the Polytechnic University of Catalonia, where she graduated with a Bachelor thesis about fabrication of Si microspheres at high temperatures, supervised by dr. Moisés Garín and prof. dr. Ramon Alcubilla. She continued her studies at the Universtiy of Amsterdam with a Master's degree in Advanced Matter and Energy Physics. In 2017 she graduated with a thesis about light-trapping in thin film solar cells, under the supervision of prof. dr. Albert Polman, developed at AMOLF, in Amsterdam.



After graduation, she stayed at AMOLF as a PhD student working on the study of electron-matter interaction through cathodoluminescence. The results of her research are shown in this thesis.

In her free time, Magda enjoys practicing Vinyasa yoga, playing board games, discovering new cities, listening to podcasts, swimming in the sea and hiking.