

Apport de la basse tension en cathodoluminescence

Brigitte Sieber

Unité Matériaux et Transformations (UMET)
CNRS UMR 8207
Université Lille - Sciences et Technologies



Cathodoluminescence

Généralités

Principes physiques

Basse tension

Luminescence

Lumière émise par un matériau
soumis à une excitation extérieure

faisceau d'électrons	→	Cathodoluminescence
faisceau de photons	→	Photoluminescence
champ électrique	→	Electroluminescence

Informations

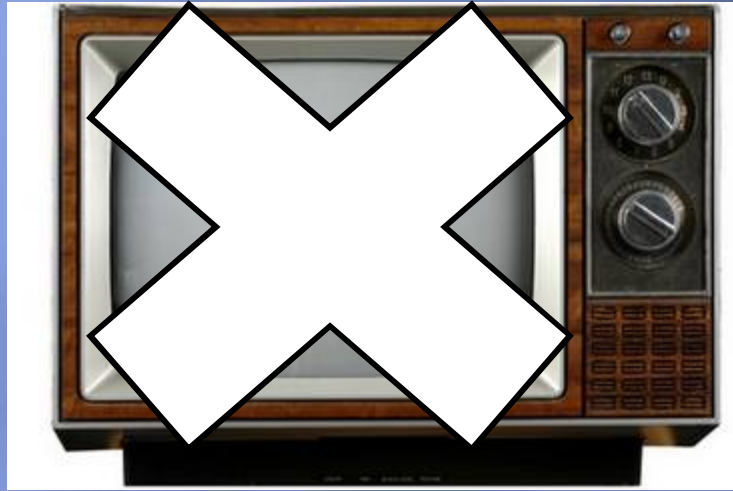
sur les propriétés optiques du matériau



Cathodoluminescence



Ecran cathodique
Phosphores (R-V-B)



Cathodoluminescence



Ecran cathodique
Phosphores (R-V-B)



Cathodoluminescence

- ➔ Technique d'injection de porteurs de charge
création de paires électron-trou
- ➔ Recombinaisons radiatives des porteurs
de charge
- ➔ **Echantillons semiconducteurs et isolants**
- ➔ Instrument privilégié
Microscope Electronique à Balayage (MEB)
autre possibilité: STEM

Cathodoluminescence

- ➔ Technique non destructive
- ➔ Par contre, les propriétés optiques et électroniques peuvent être altérées de façon permanente ou temporaire par l'impact du faisceau d'électrons
- ➔ Le faisceau peut ioniser ou créer des défauts, ou provoquer leur diffusion dans le matériau

Cathodoluminescence

- ➔ Technique spectroscopique
- ➔ Détection et identification des impuretés en concentration très faible (10^{14} atomes/cm³)
- ➔ Technique non quantitative (semi-quantitative) car les mécanismes de recombinaison sont en compétition les uns avec les autres

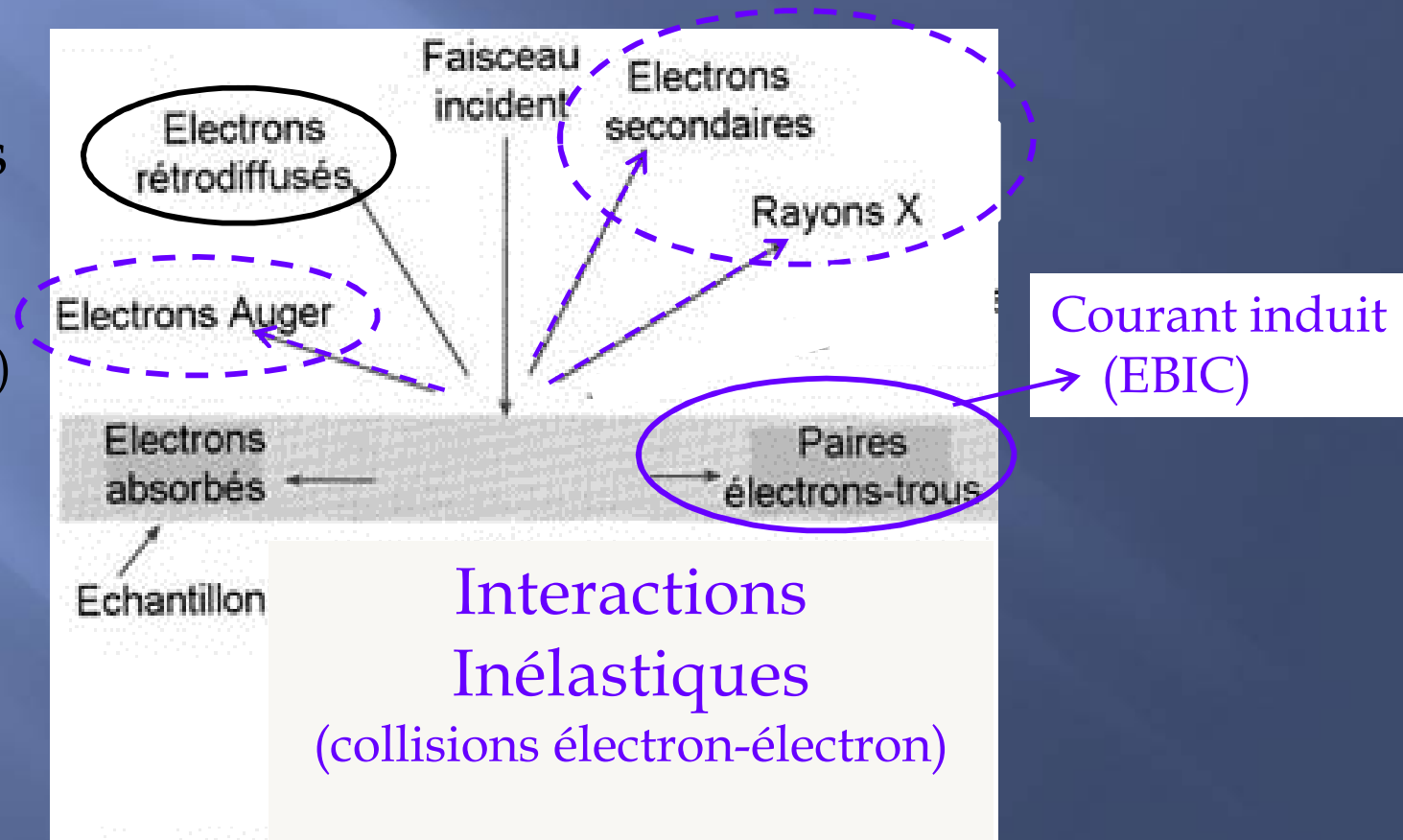
Matériaux étudiés

- ➔ Matériaux massifs
monocristallins et polycristallins
- ➔ Homo - hétéro - structures
Nanostructures
- ➔ Poudres

Cathodoluminescence Principes Physiques

Interactions électron matière

Interactions
Élastiques
(collisions
électron-noyau)

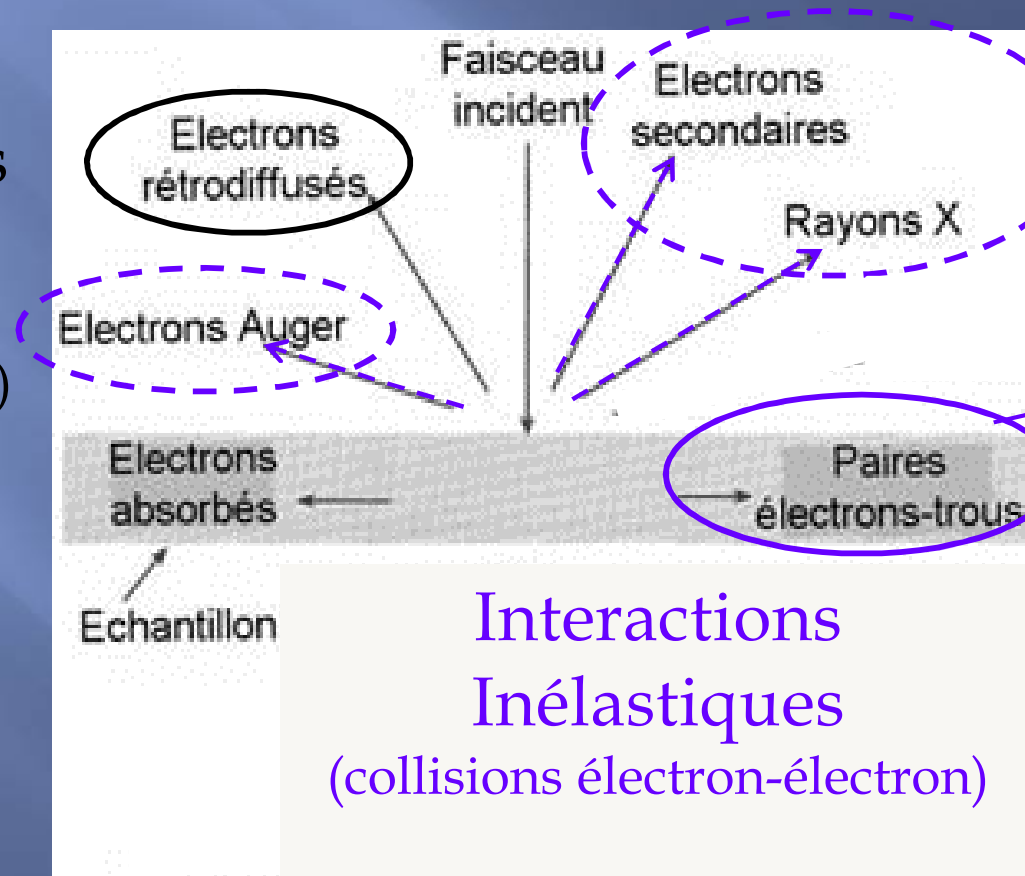


Crédit CEMES

Cathodoluminescence Principes Physiques

Interactions électron matière

Interactions
Élastiques
(collisions
électron-noyau)



Cathodoluminescence

Crédit CEMES

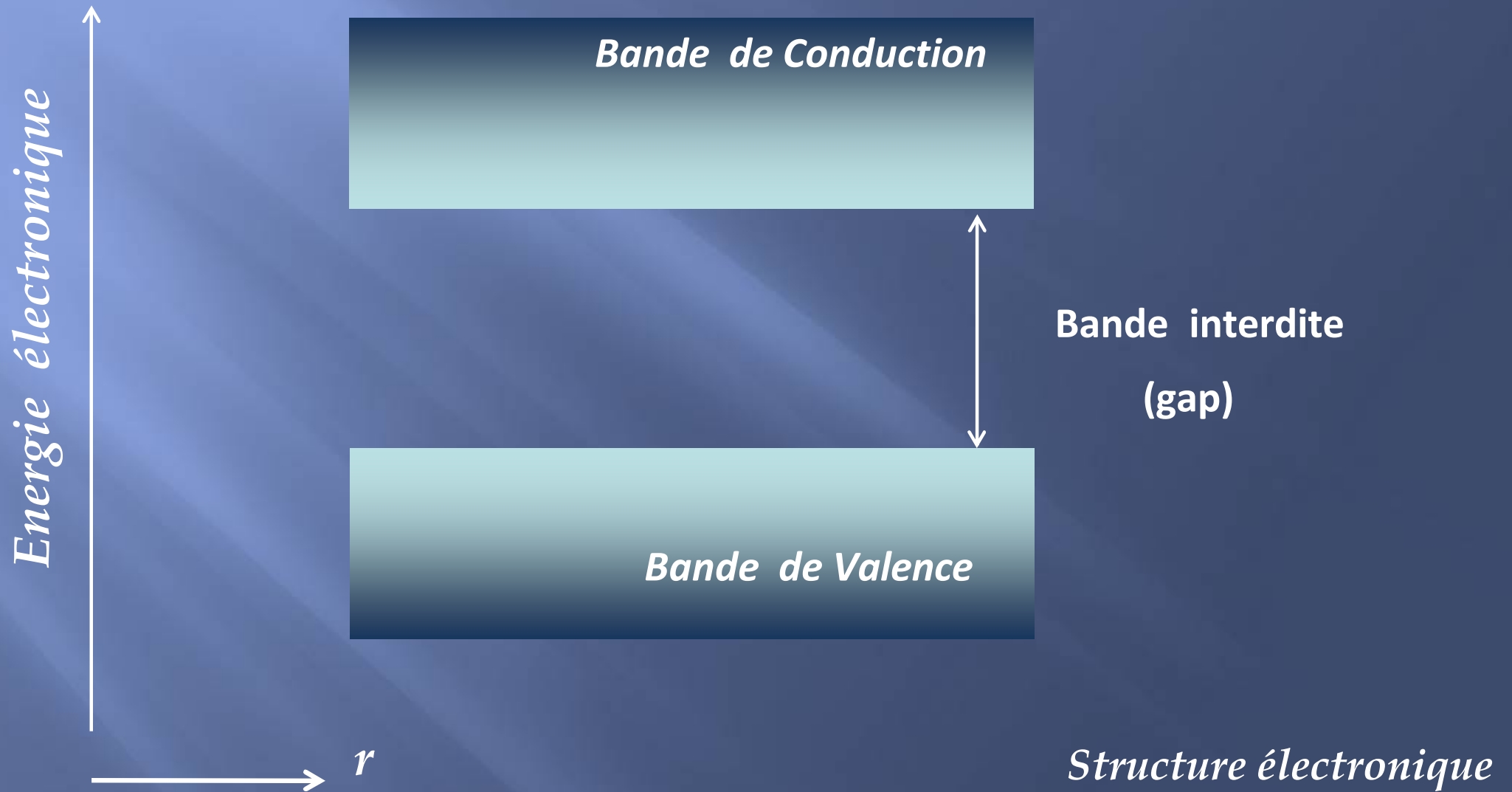
Cathodoluminescence

Principes Physiques

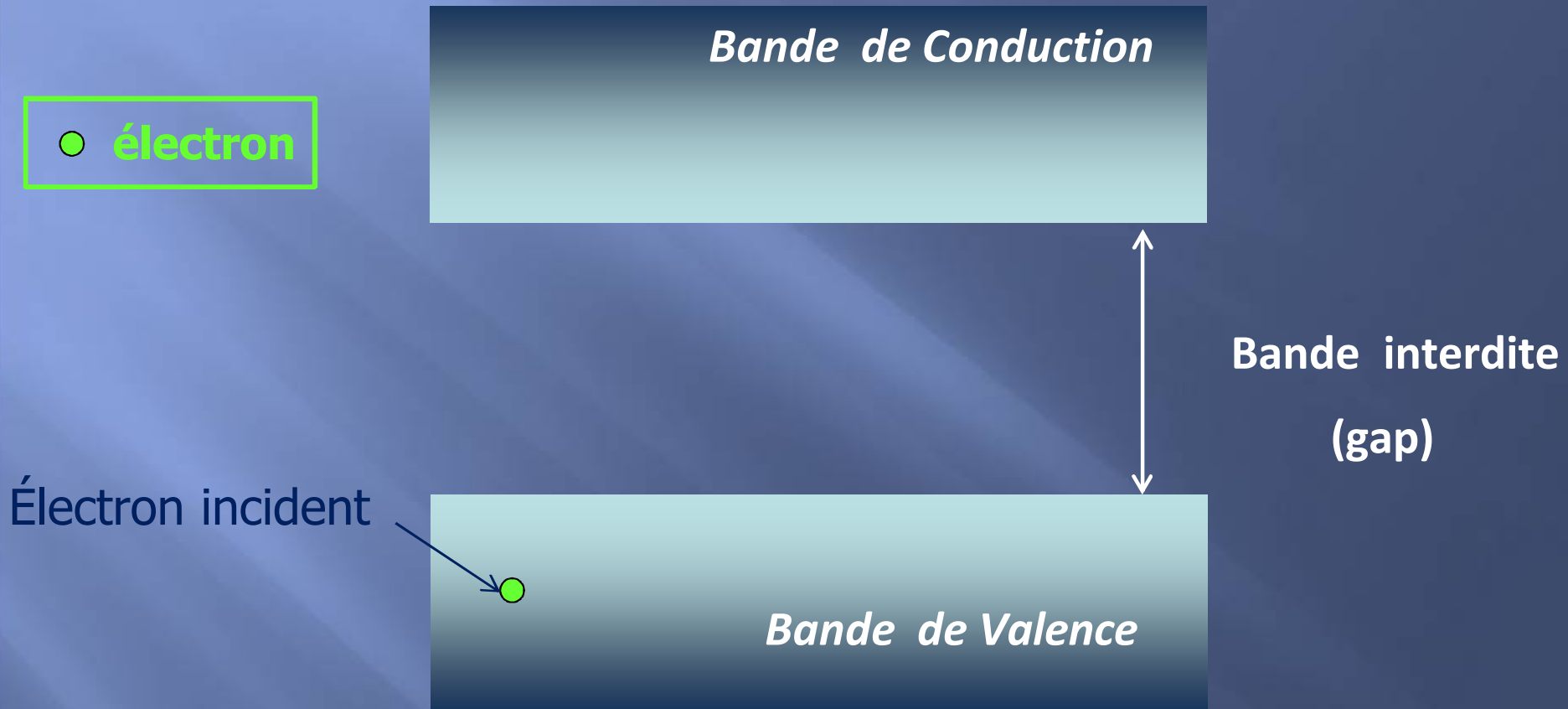
4 étapes

- 1- **Création** de paires électron-trou
- 2- **Thermalisation** des porteurs chauds
- 3- **Diffusion** des porteurs en excès
- 4- **Recombinaison** des porteurs en excès

Semi-conducteur, isolant

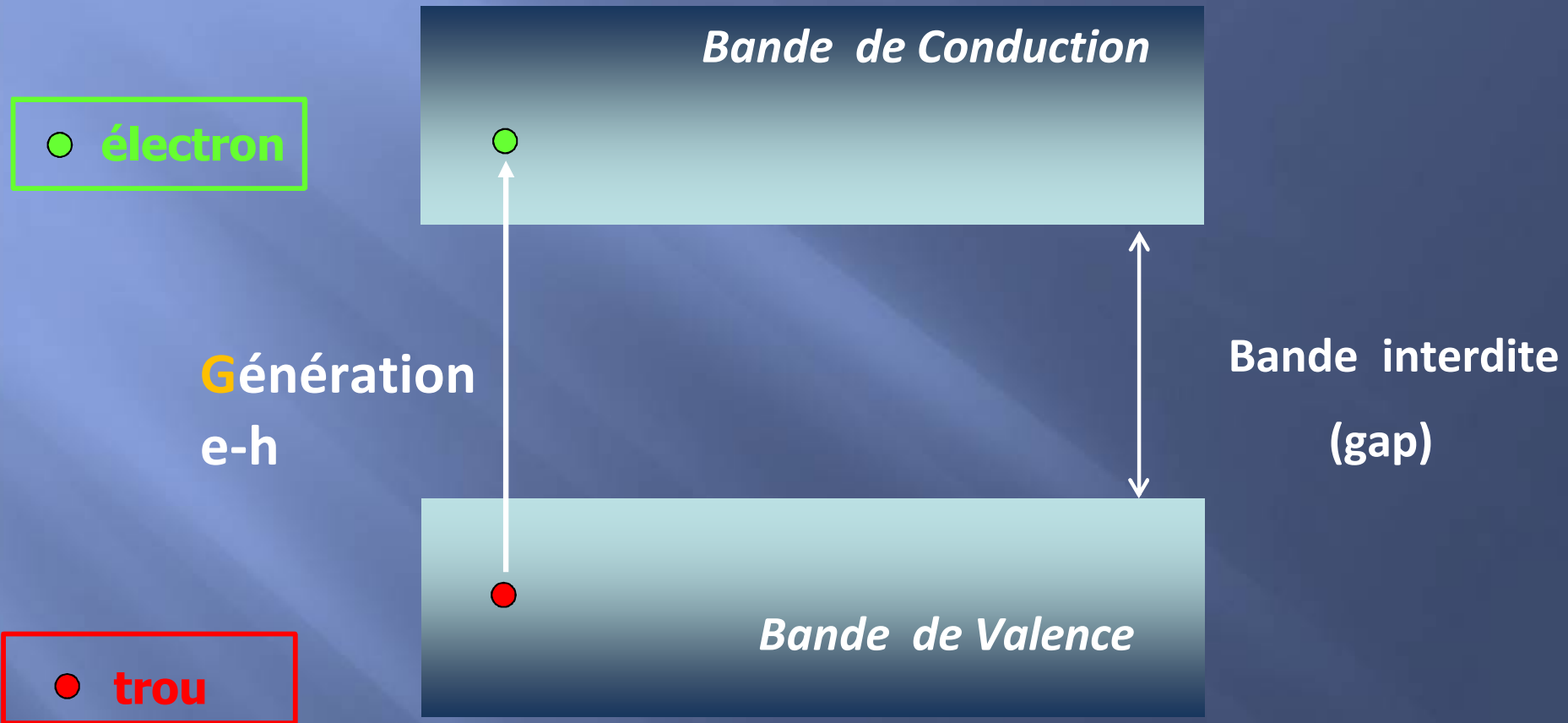


1- Génération de paires électron-trou



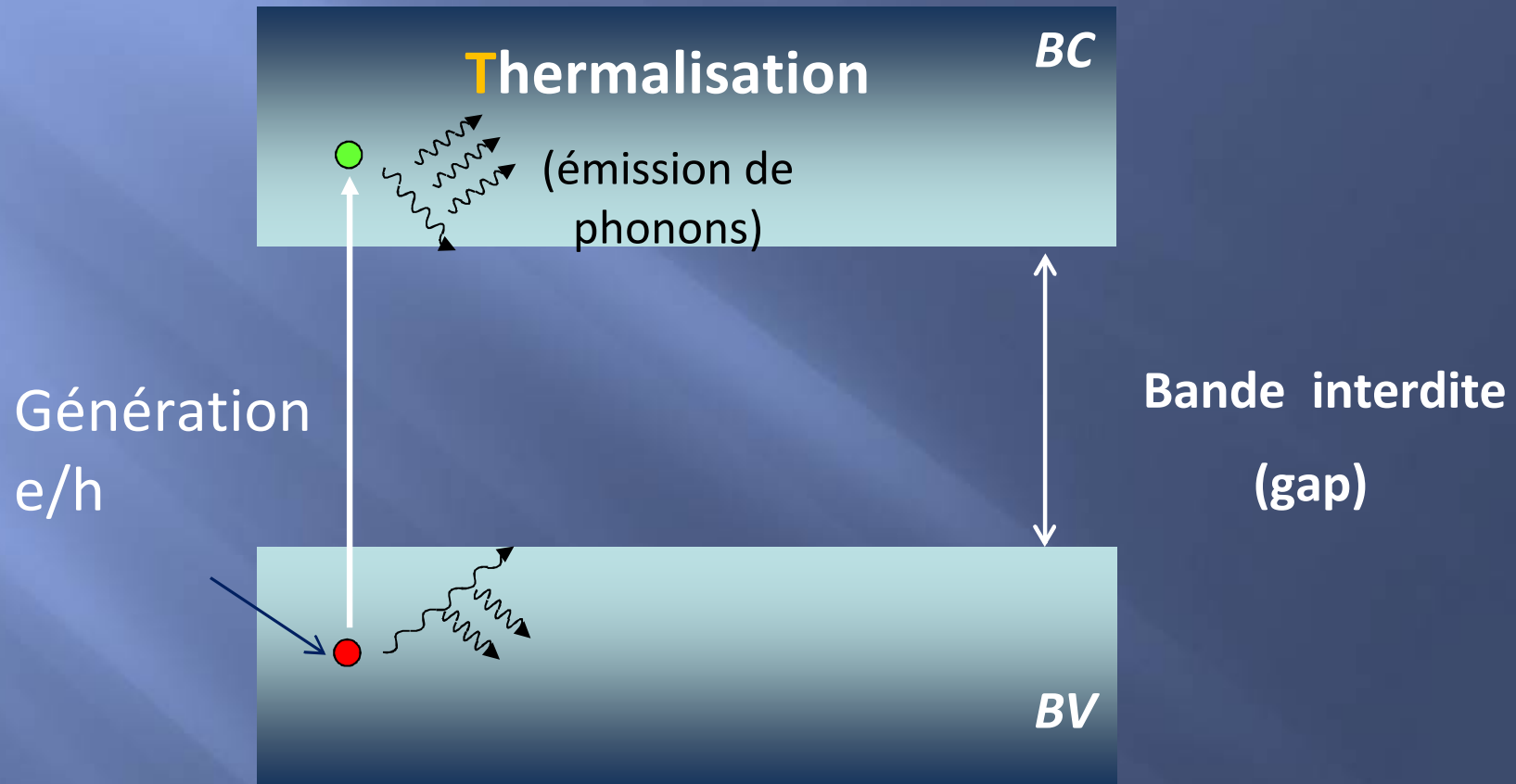
Ionisation par impact des électrons de la bande de valence

1- Génération de paires électron-trou

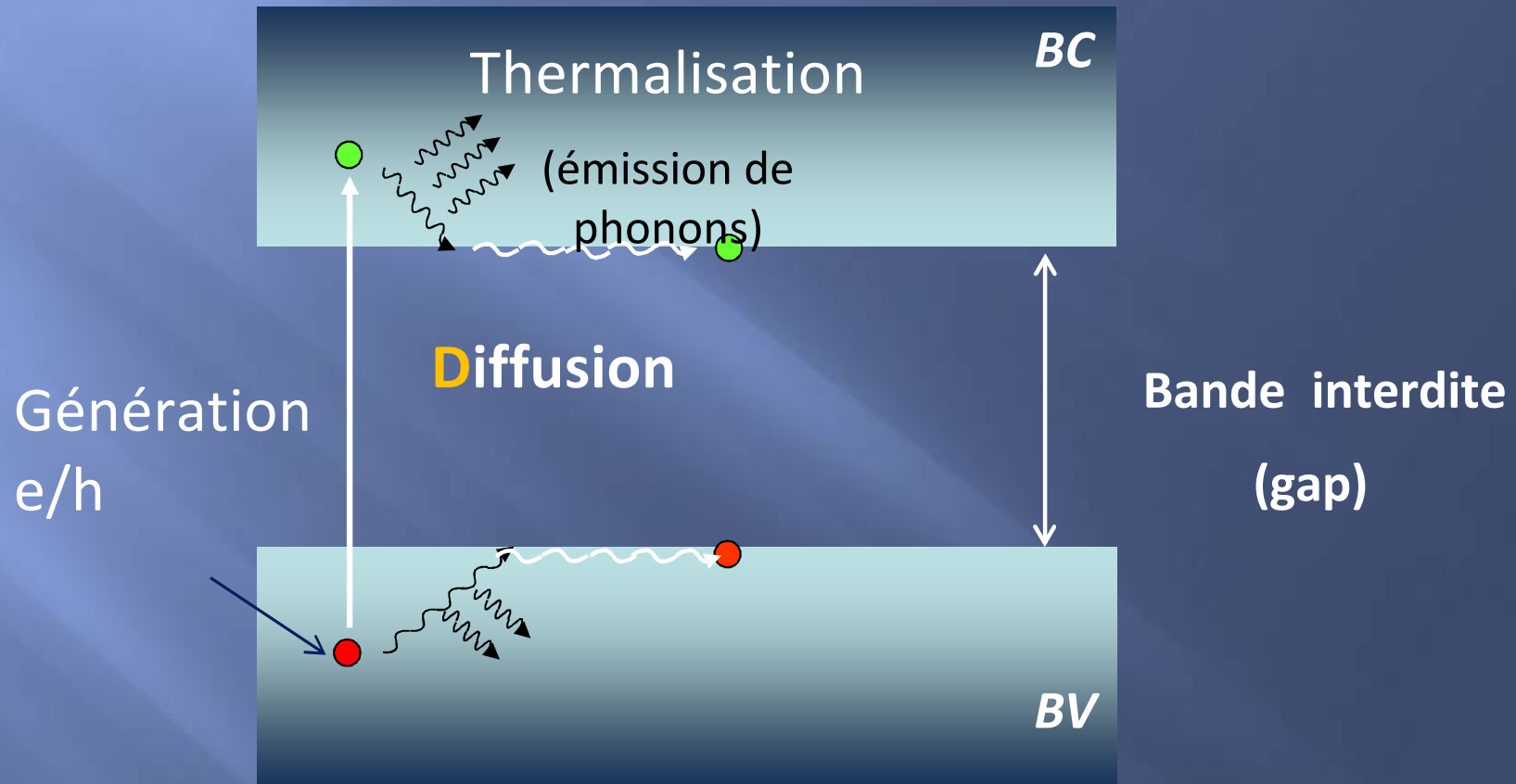


Ionisation par impact des électrons de la bande de valence

2- Thermalisation des porteurs chauds



3- Diffusion des porteurs en excès



3- Diffusion des porteurs en excès

- ▣ Les porteurs parcourent la longueur de diffusion L durant la durée de vie τ :

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$$

électrons

$$L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$$

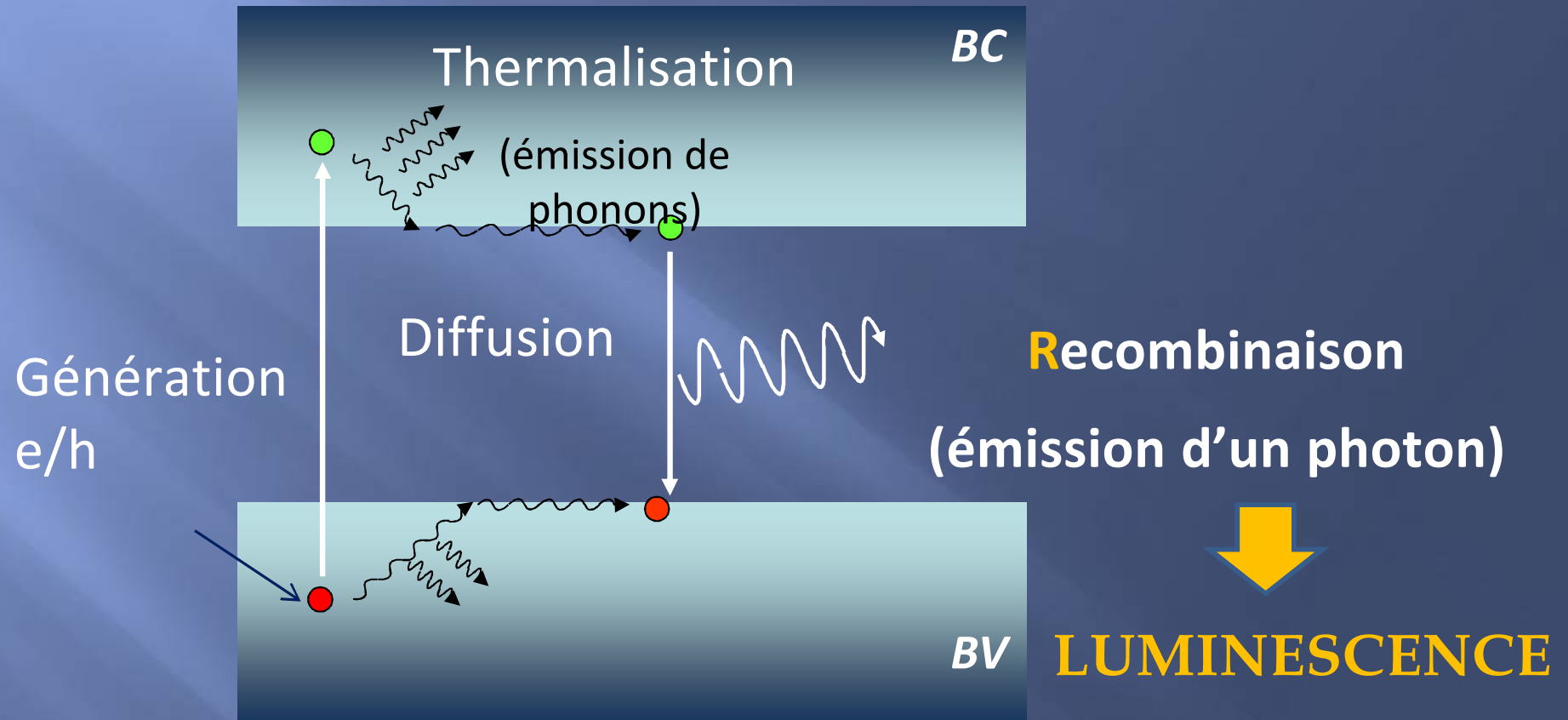
trous

D_n et D_p (coefficients de diffusion) sont reliés à la mobilité des porteurs μ_n et μ_p (cm^2/Vs) par la relation d'Einstein :

k_B : constante de Boltzmann
 T : température.

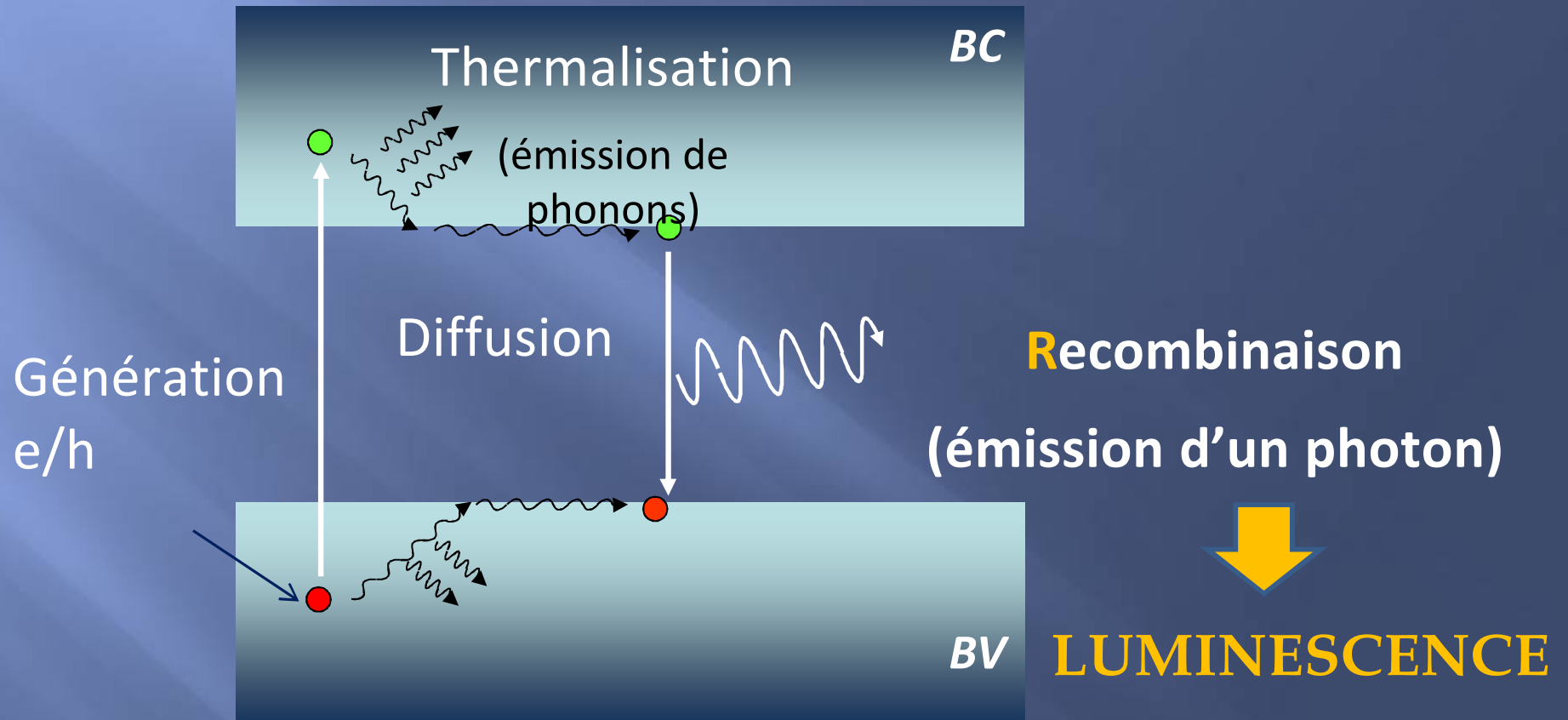
$$D_n = \frac{k_B T}{q} \mu_n \quad \text{et} \quad D_p = \frac{k_B T}{q} \mu_p$$

4- Recombinaison des porteurs en excès



Transitions électroniques

Luminescence **avec** transport de charge



Émission de lumière à une distance L du lieu de création

4- Recombinaisons

Recombinaisons radiatives luminescence

- ➔ Recombinaisons intrinsèques
- ➔ Recombinaisons extrinsèques (mettent en jeu des impuretés)

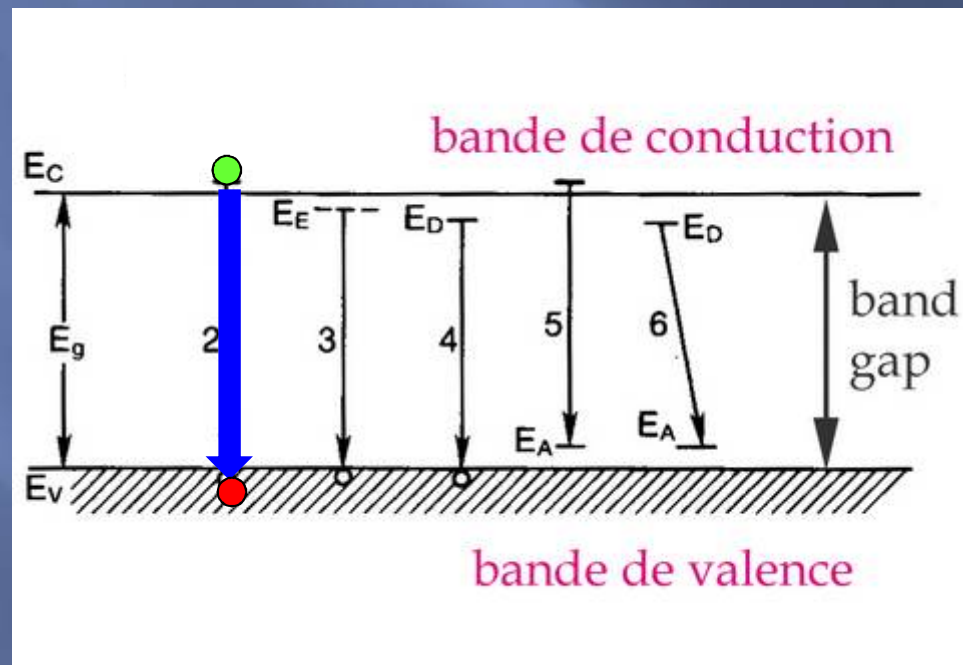
Recombinaisons non radiatives (tuent la luminescence)

Recombinaisons radiatives intrinsèques

Caractéristiques de la largeur de bande interdite $E_{\text{band gap}}$

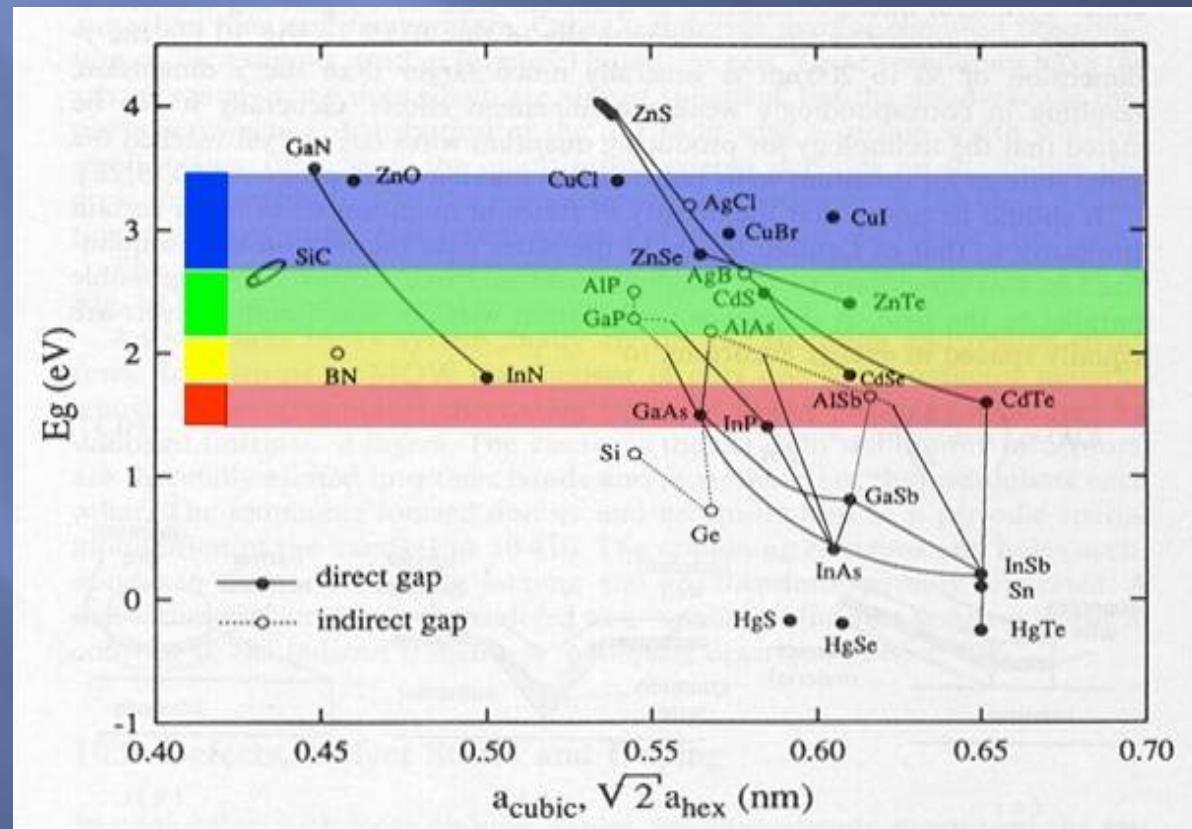
Bande à bande (BB):

✦ électron de la bande de conduction (BC) -trou de la bande de valence (BV)



Recombinaisons radiatives intrinsèques

Caractéristiques de la largeur de bande interdite $E_{\text{band gap}}$
donc du matériau



Recombinaisons radiatives extrinsèques avec transport de charge

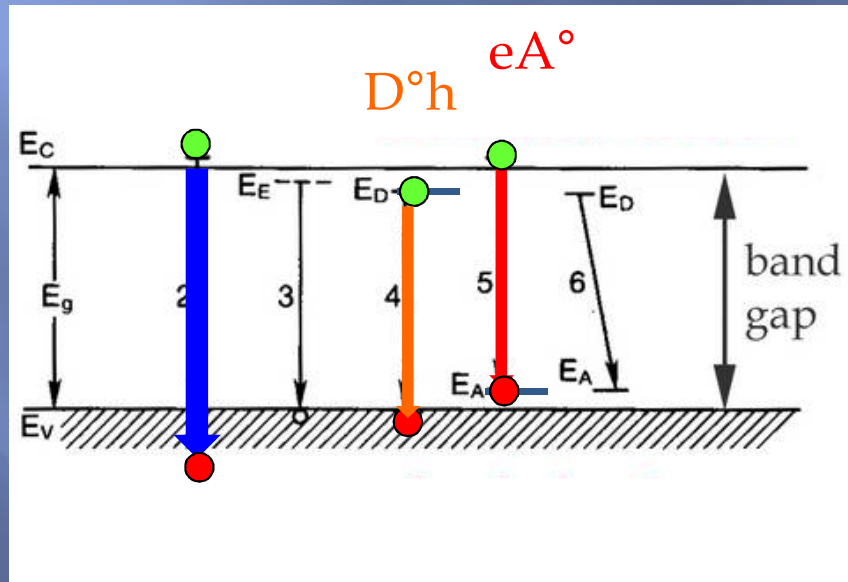
Émission de photons UV – visible -IR

☀ Recombinaison électron – impureté

détection des impuretés,
des défauts ponctuels

eA^0 : électron BC- trou d'un accepteur neutre

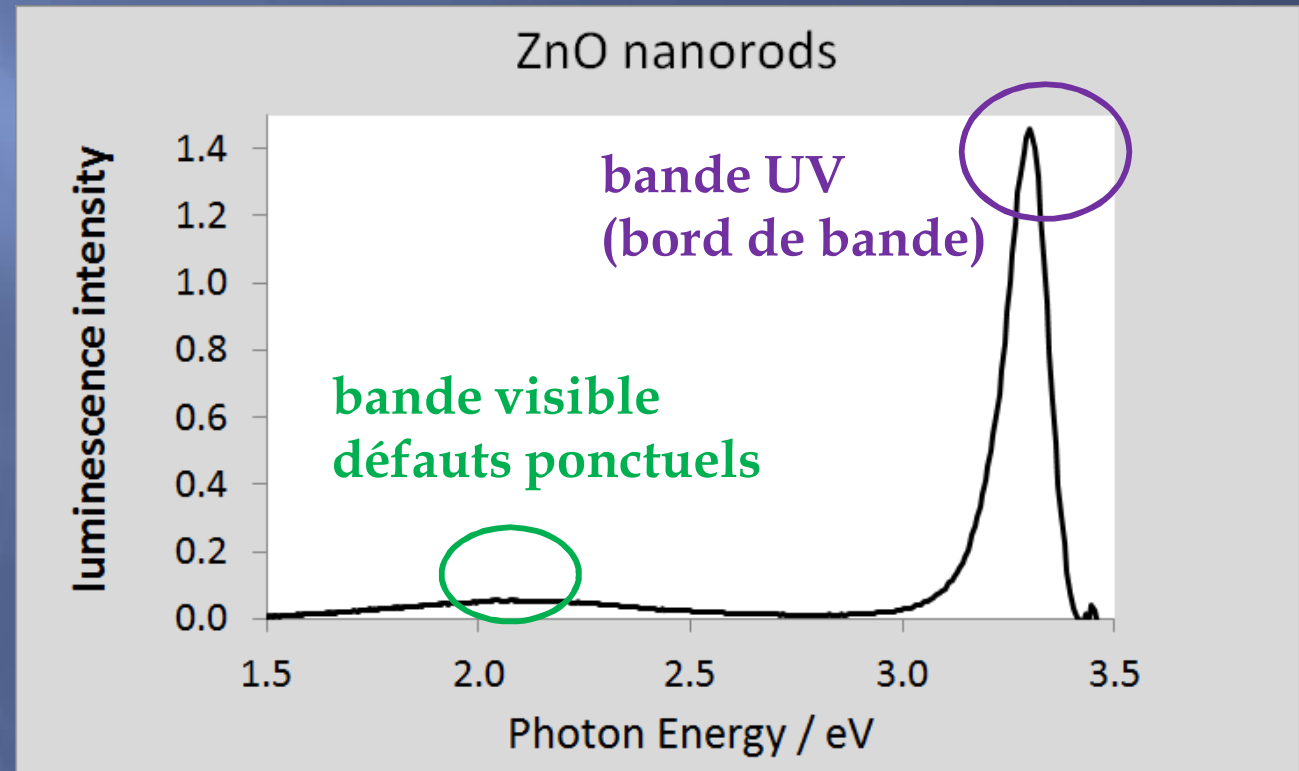
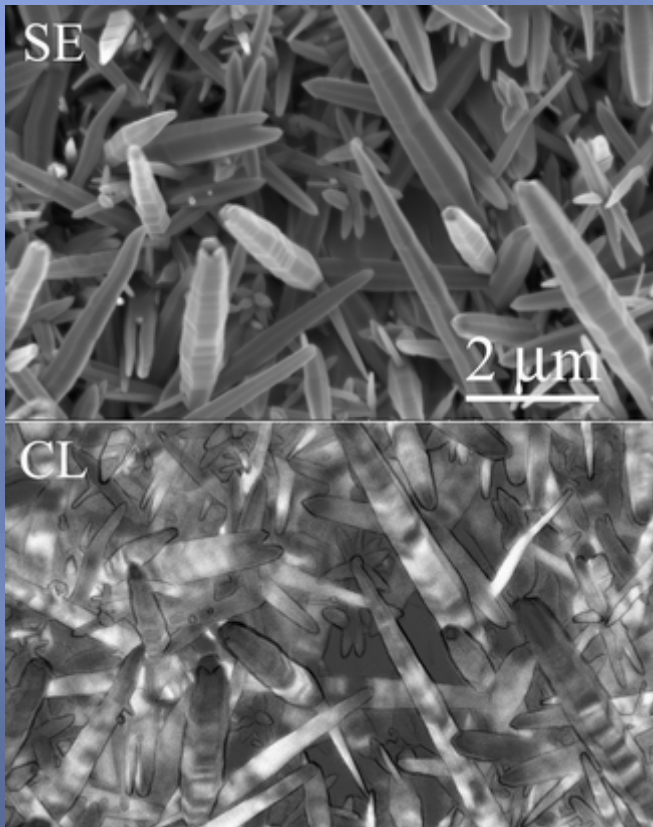
D^0h : électron d'un donneur neutre- trou BV



Situées à une énergie
<
recombinaison intrinsèque

Émission de lumière spatialement
délocalisée / création paires e-h

Recombinaisons radiatives extrinsèques avec transport de charge



8 keV

Recombinaisons radiatives extrinsèques sans transport de charge

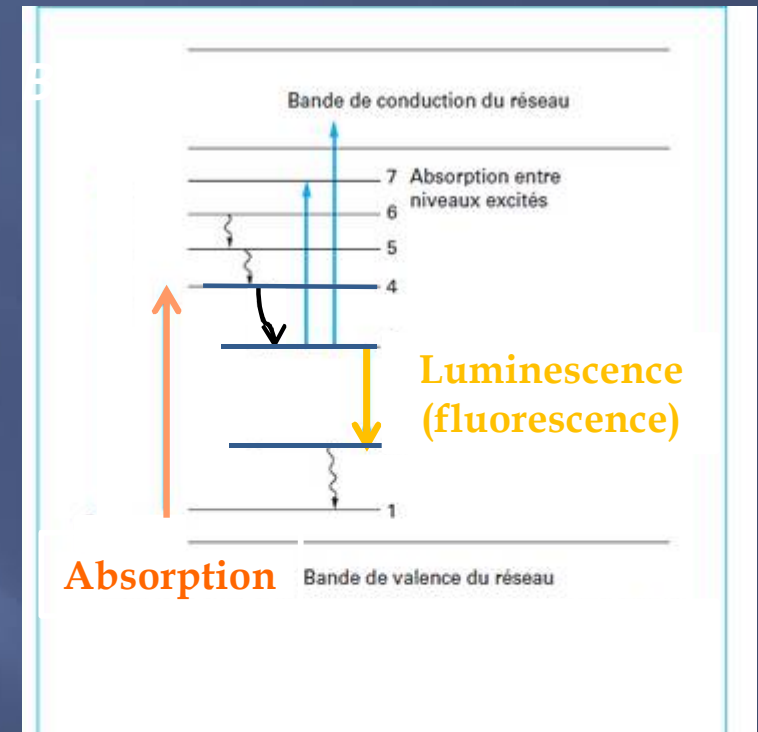
Dopage par

- les ions de transition

Ti^{3+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{4+} , Mn^{5+} , Fe^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+}

- les ions terres rares

Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} et Yb^{3+}



*G. Boulon, luminescence cristalline
appliquée aux Sources lasers,
Techniques de l'Ingénieur*

Émission de lumière spatialement localisée / absorption

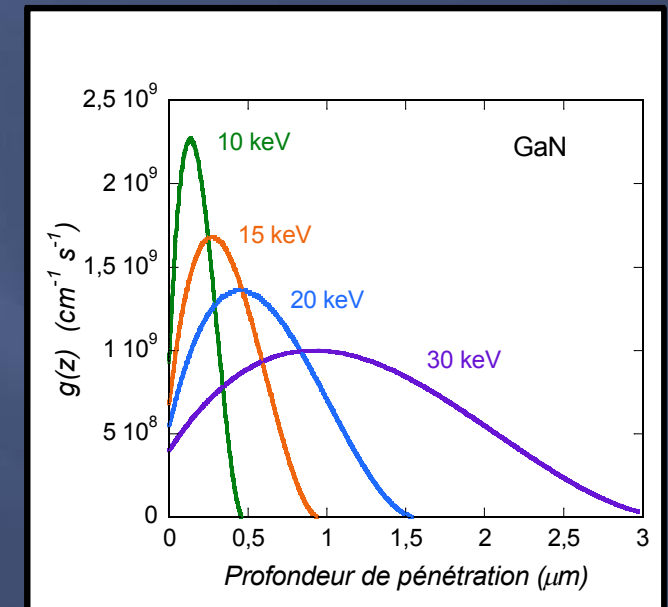
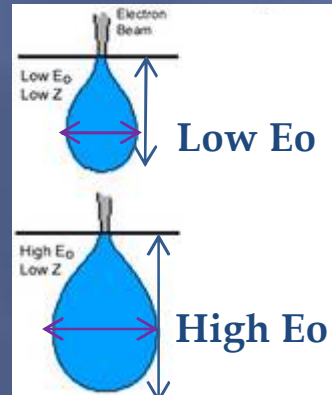
Fonction de génération des paires électron-trou

Fonction de génération des paires électron-trou
similaire
Fonction Perte d'énergie des électrons incidents

* La profondeur de pénétration (R_p)
des électrons augmente avec leur énergie E_0

➔ Profondeur d'émission du signal CL peut augmenter
avec E_0 (dépend du coefficient
d'absorption de la longueur
d'onde émise)

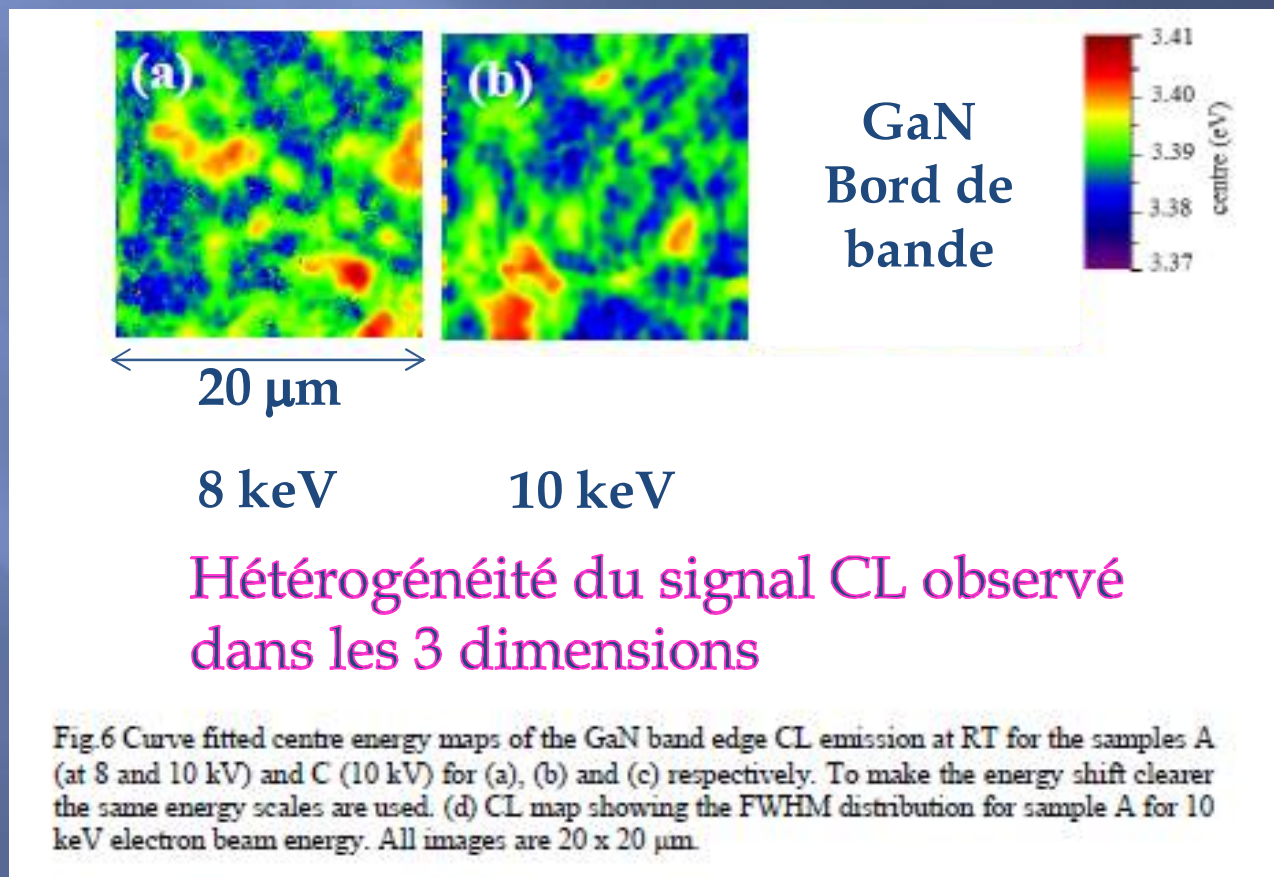
* Elargissement du volume
d'interaction avec E_0



➔ Résolution spatiale diminue avec E_0

Tensions d'accélération 'intermédiaires'

8 et 10 keV sont souvent trop élevées pour avoir une bonne résolution spatiale

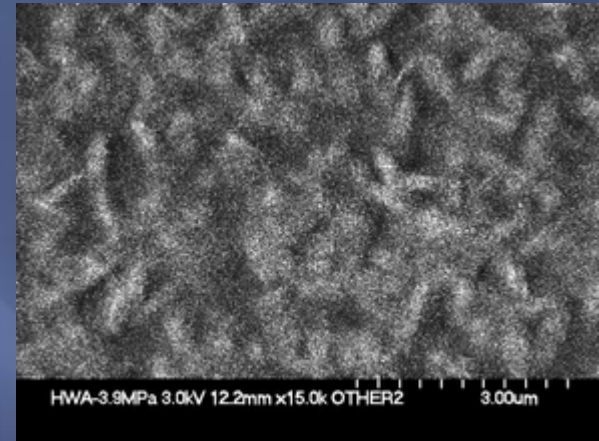
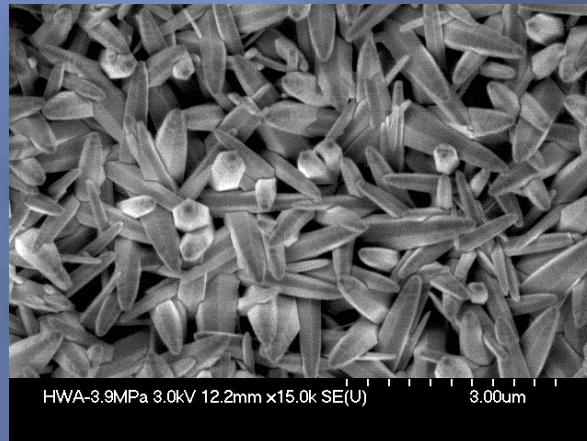


Mais...

... l'utilisation d'une tension plus basse nécessite de disposer d'échantillons adaptés, donc assez luminescents

3 keV

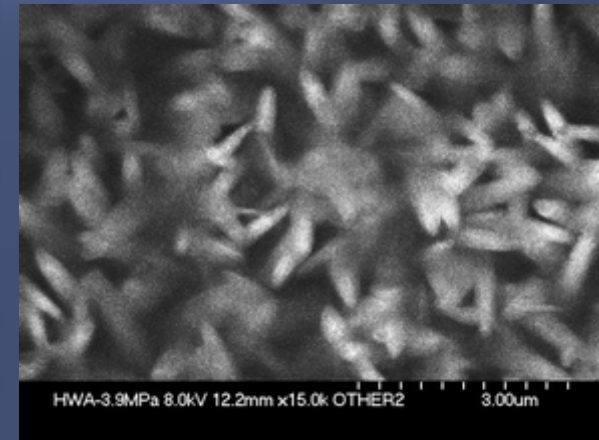
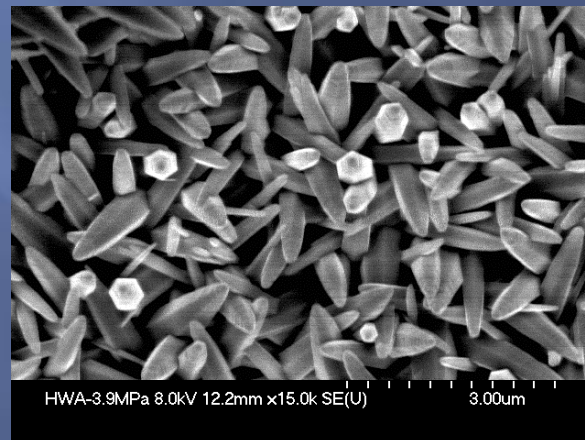
Mauvais rapport
signal sur bruit



Nanorods de ZnO

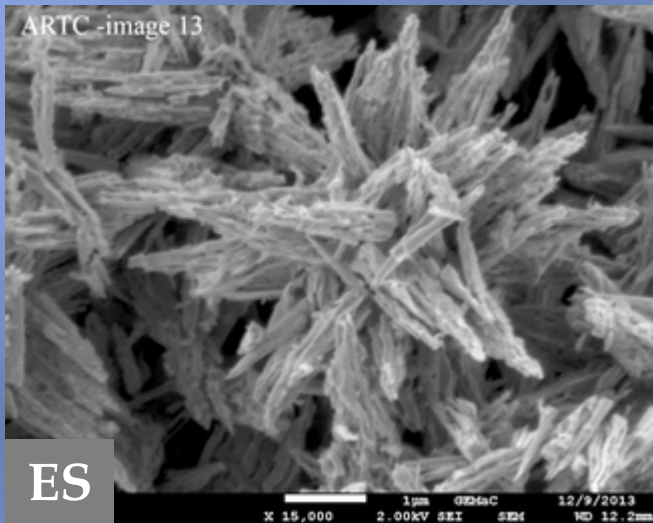
8 keV

Très bon rapport
signal sur bruit

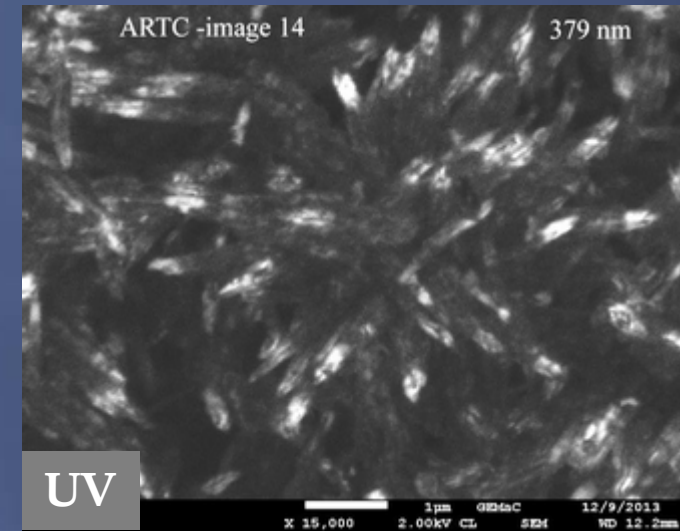


Si les matériaux sont suffisamment luminescents

Imagerie possible à faible tension



2 keV



Résolution spatiale
50 nm



Nanofleur de ZnO
carbonisée à
725°C

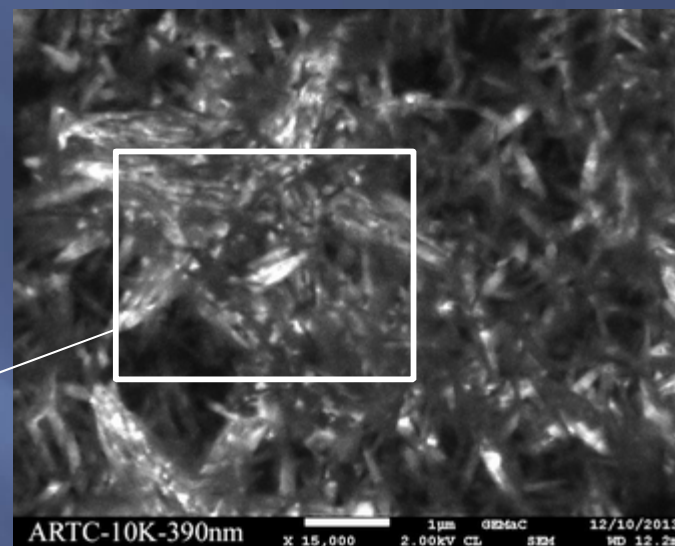
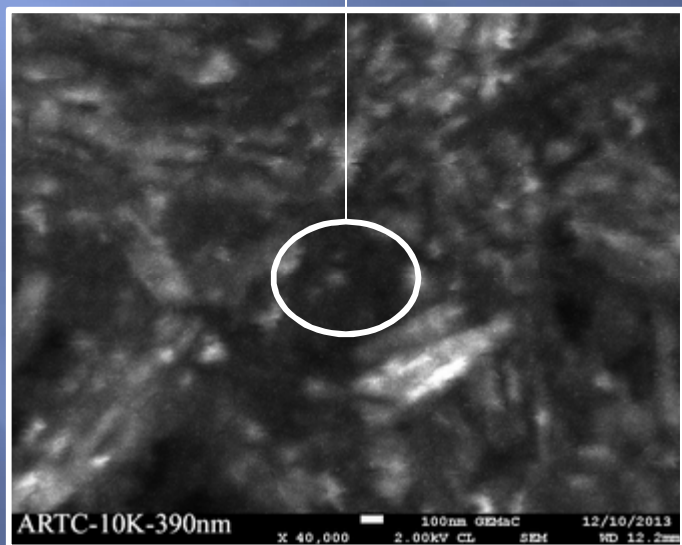
CL @ 300K - FESEM

J. Barjon, GEMAC, 2013
CL Horiba-Jobin Yvon SAS

Si les matériaux sont suffisamment luminescents

Résolution spatiale
30nm

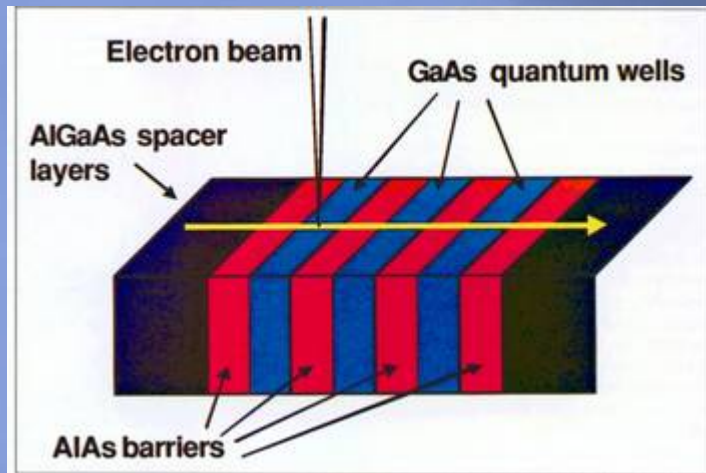
2 keV



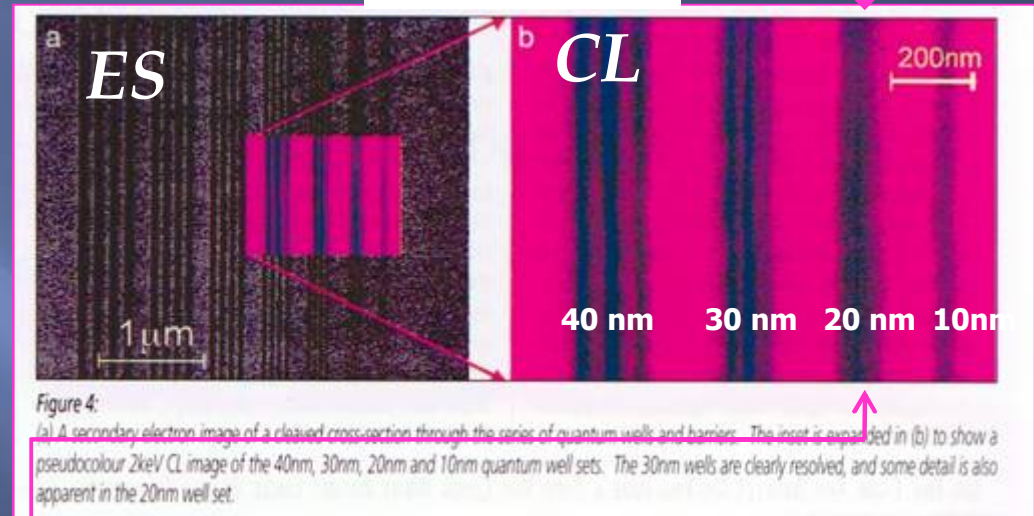
CL @ 10K - FESEM

J. Barjon, GEMAC, 2013
CL Horiba-Jobin Yvon SAS

La résolution spatiale est meilleure à faible tension



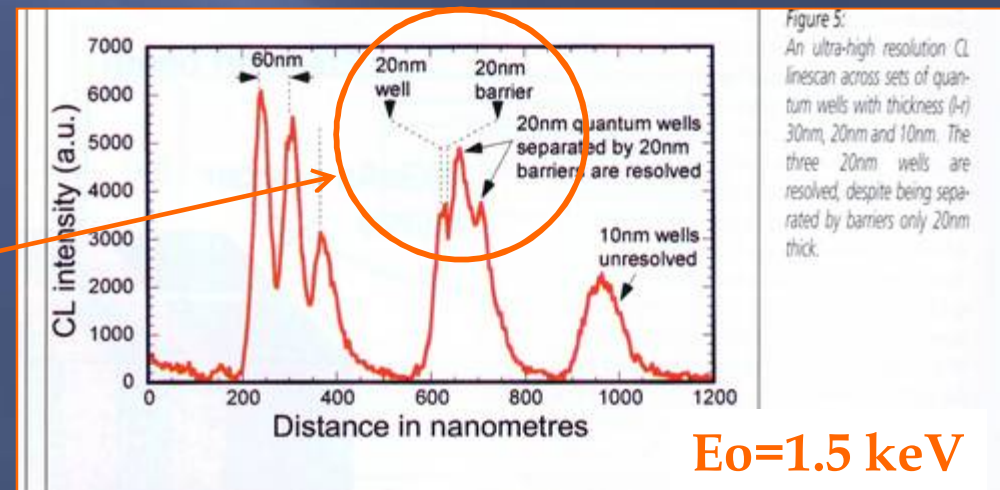
$E_0 = 2 \text{ keV}$



les puits Q. de 20 nm ne sont pas bien résolus à 2 keV

mais le sont à 1.5 keV

Il faut utiliser les courants les plus faibles possible



$E_0 = 1.5 \text{ keV}$

C. Norman, 2002
CL Gatan -FESEM

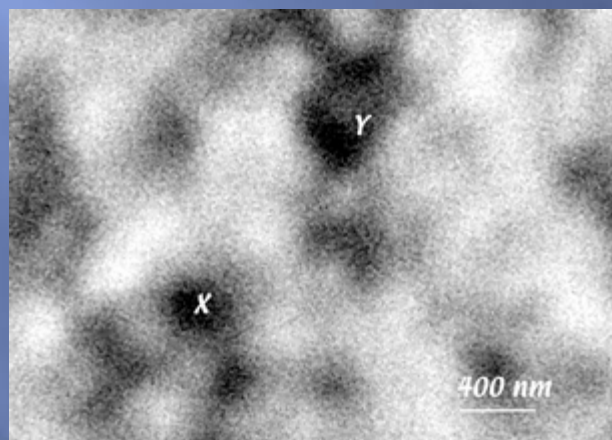
La résolution spatiale est meilleure à faible courant

Meilleure résolution à basse tension

Si la taille de sonde n'est pas trop importante

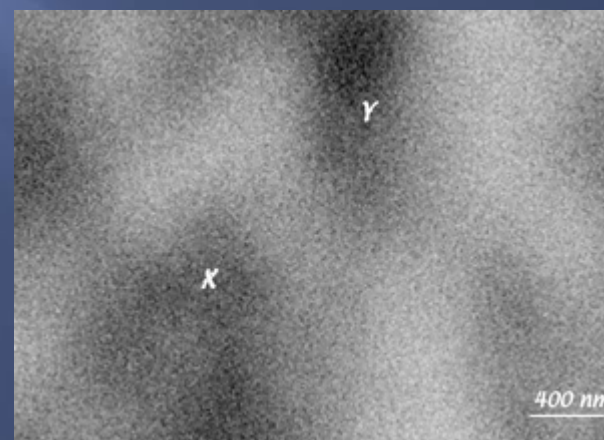
La résolution spatiale dépend de E_0 et du courant de faisceau (via le diamètre de la sonde)

I faisceau = 1 nA



MEB
classique

I faisceau = 10 nA



images CL de boîtes quantiques GaN- 10 keV

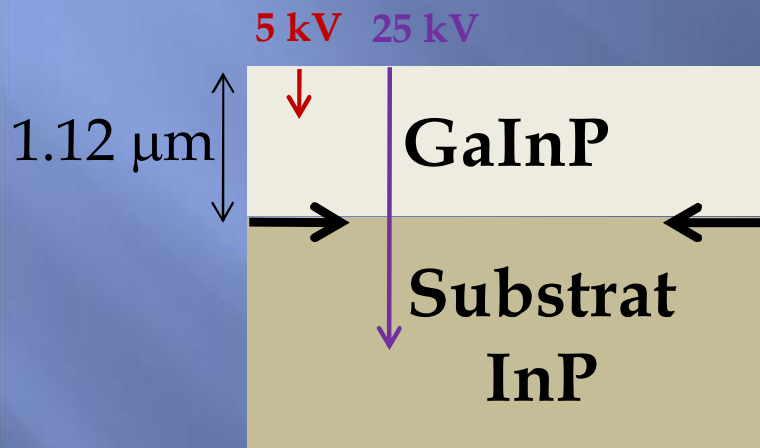
Sieber et al, 2002

Imagerie des défauts étendus

Variation de E_0

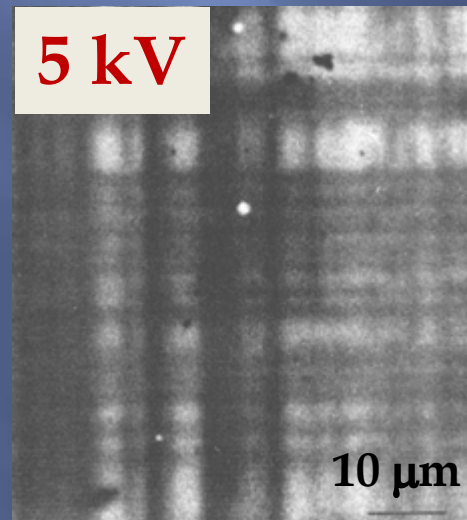
*Défauts étendus : centres de recombinaison non radiatifs
diminuent localement la luminescence
Lignes noires (dislocations parallèles à la surface)*

Images CL polychromatique 'plan-view' des défauts étendus dans une couche GaInP épitaxiée sur InP



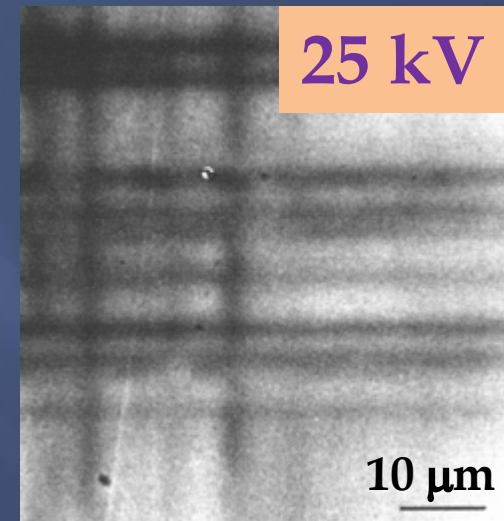
MEB classique

Meilleure résolution
avec un FEG



$R_p = 0.16 \mu\text{m}$

Défauts dans la couche



$R_p = 2.7 \mu\text{m}$

Défauts situés à l'interface

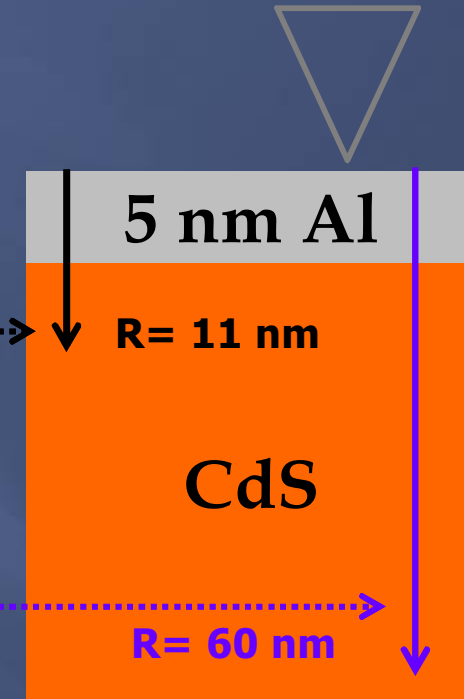
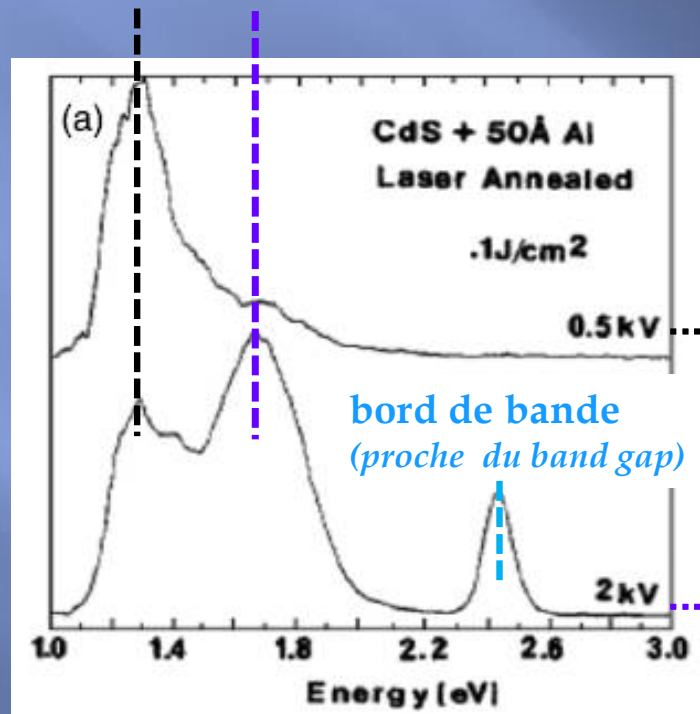
La cathodoluminescence permet de sonder les interfaces

Interfaces enterrées

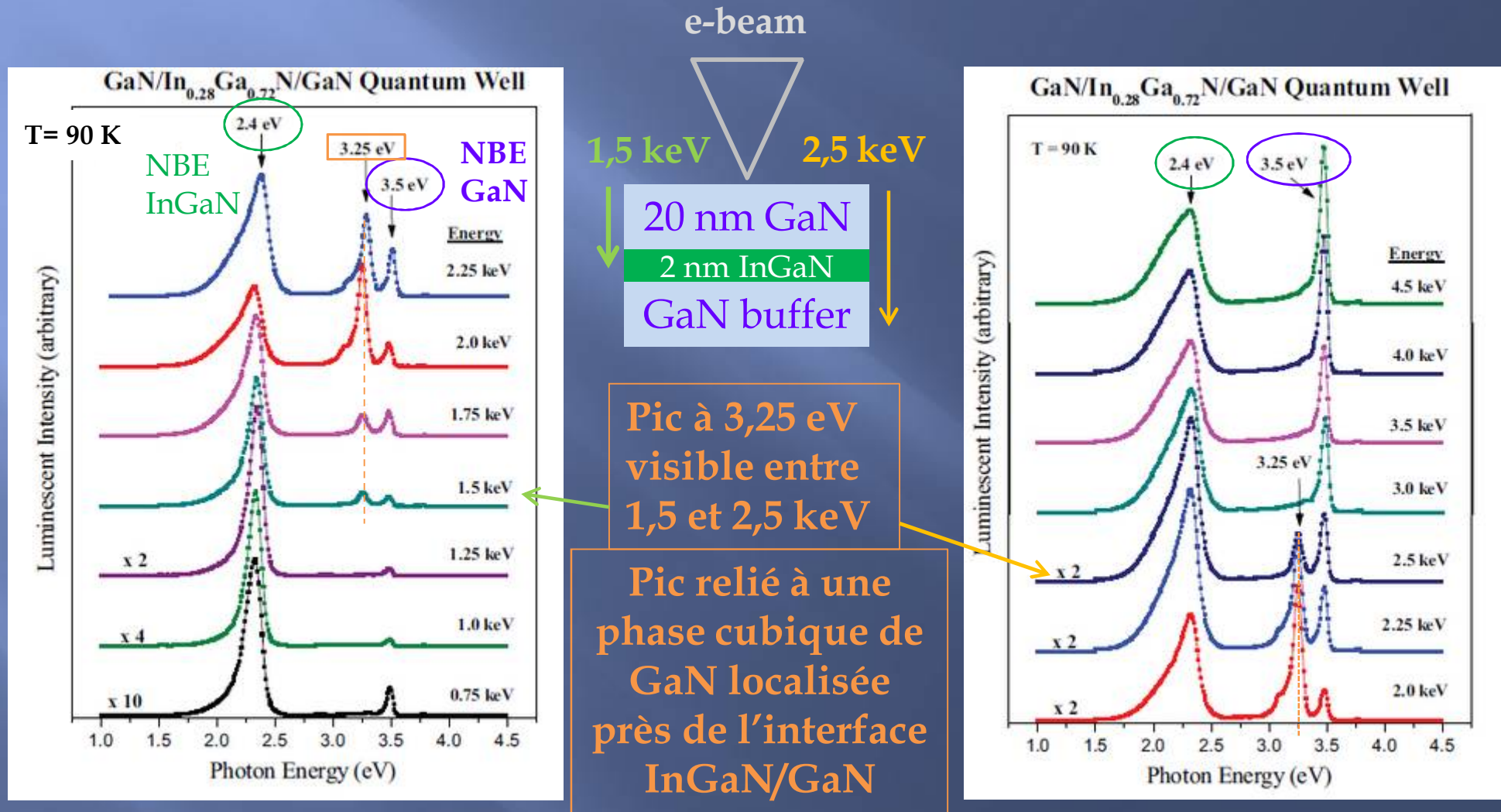
Défauts ponctuels

Métal-CdS

e-beam

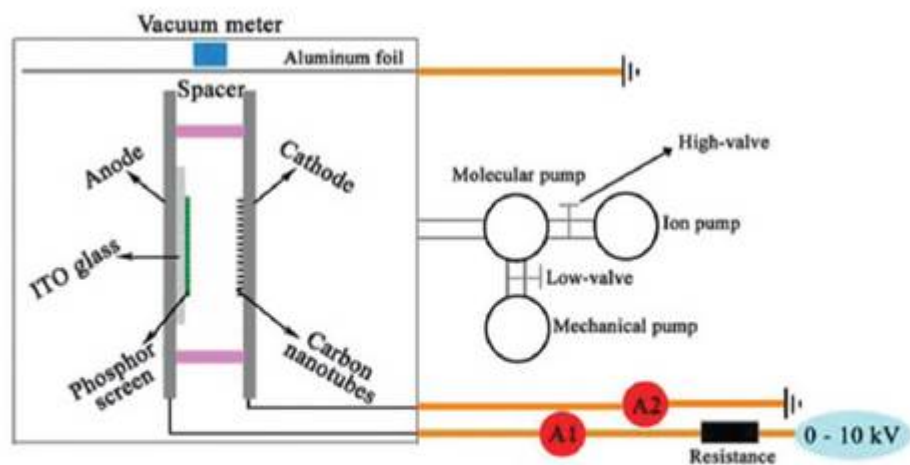


Détection spectrale de matériaux de gap différent



Brillson, J. Phys. D : Appl. Phys. 45,183001 (2012)

Field emission displays (FEDs) flat panel displays



Scheme 1 A schematic model of an analogue FED device. (Reproduced with permission from ref. 94, copyright 2011, Optical Society of America.)

Nouveaux phosphores

Feds opèrent
à plus basse tension (< 7 kV)
et plus forte densité de courant
($> 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)
que les écrans cathodiques.

Carbon nanotubes: field emitter tip
Cathodes (peuvent également être faites
en Mo, W, Ta, ZnO, à base de silicium,...)

Nouveaux phosphores

1 – 5 kV @ 8.5 μ A

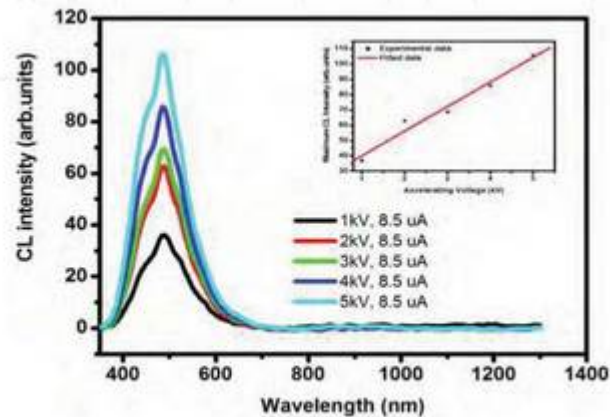


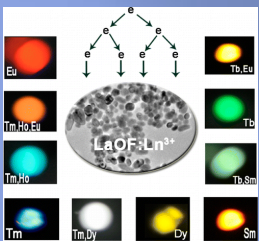
Fig. 19. The effect of accelerating voltage on the CL intensity of $\text{SiO}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$.

Expériences faites avec un canon à électrons
Et non dans un MEB

Pas de saturation de l'intensité CL entre 1 et 5 kV:
Ces phosphores sont de bons candidats pour des feds

Pr^{3+} : prasedomium

Odireleng M. Ntwaeaborwa, Gugu H. Mhlongo, Shreyas S. Pitale, Mokhotswa S. Dhlamini, Robin E. Kroon and Hendrik C. Swart (2012). Cathodoluminescence Properties of $\text{SiO}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$, $\text{SiO}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ and $\text{SiO}_2:\text{PbS}$, Cathodoluminescence, Dr. Naoki Yamamoto (Ed.), ISBN: 978-953-51-0362-2, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/cathodoluminescence/cathodoluminescence-properties-of-sio2-ce-tb-sio2-ce3-pr3-and-sio2-pbs-phosphors>



Nouveaux phosphores

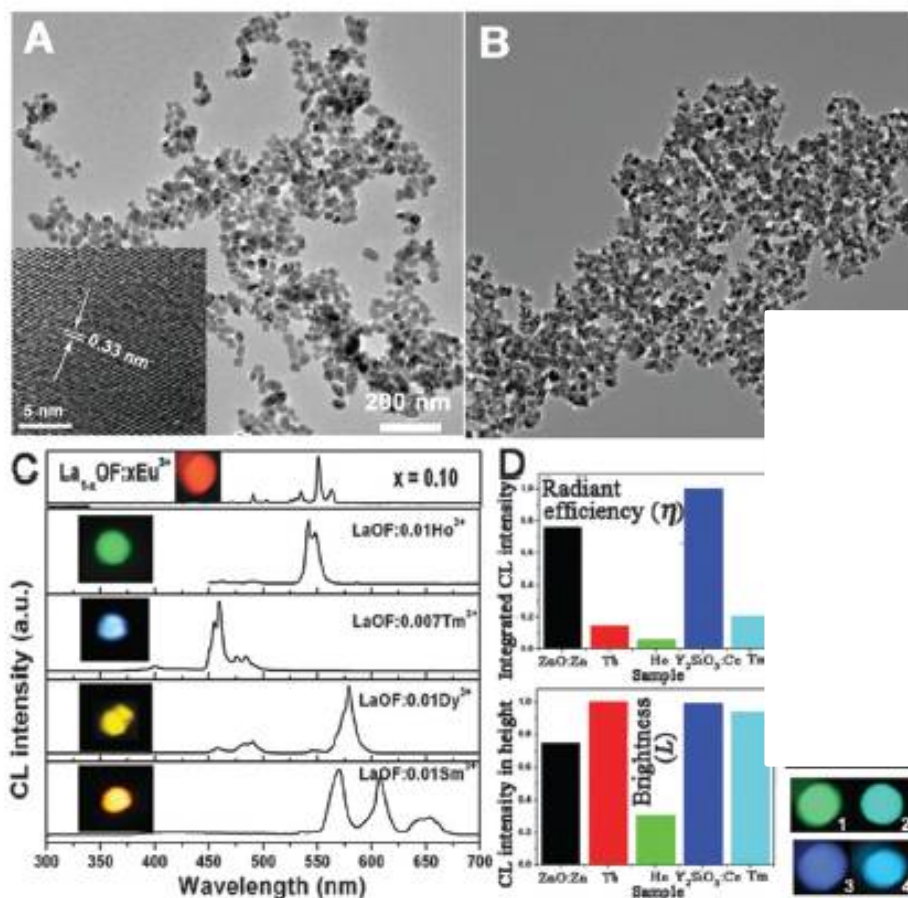


Fig. 4 Typical TEM images of the LaOF:RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Eu}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$) phosphors with (A) and without (B) oleic acid treatment. The

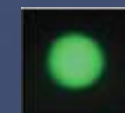
Europium Eu^{3+}



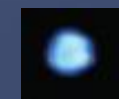
Dysprosium Dy^{3+}



Holmium Ho^{3+}



Thulium Tm^{3+}



Samarium Sm^{3+}



Nouveaux phosphores

4 kV, 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

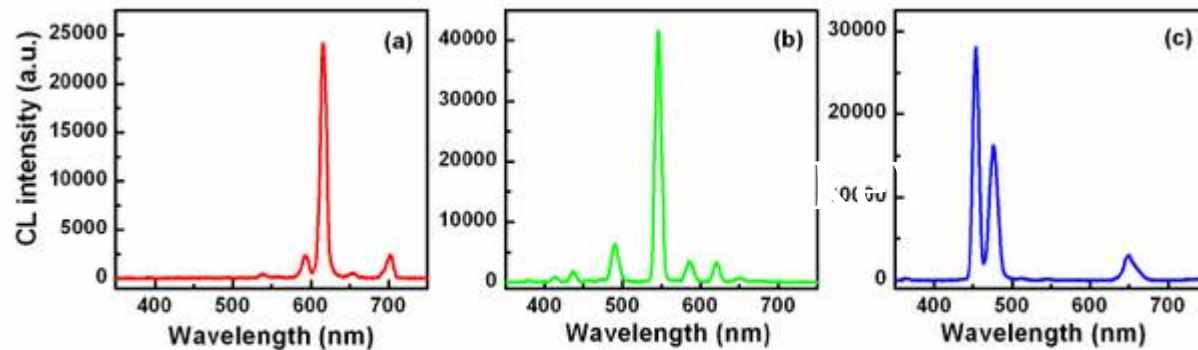


Figure 3. CL spectra of (a) Eu³⁺, (b) Tb³⁺ and (c) Tm³⁺ doped BaWO₄ under low-voltage excitation.

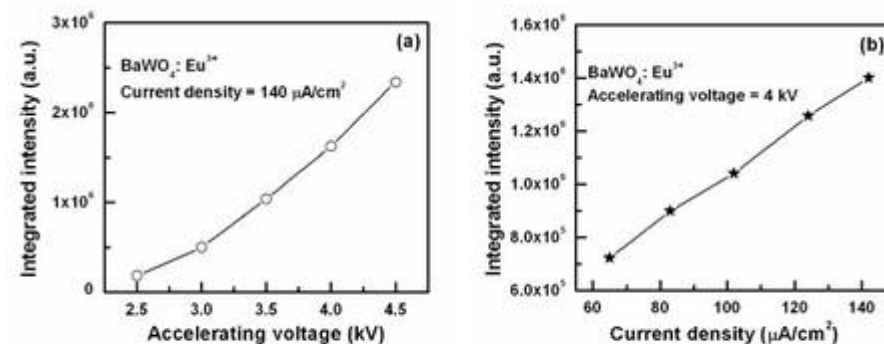


Figure 4. Integrated CL intensity of BaWO₄: Eu³⁺ phosphor as a function of (a) accelerating voltage and (b) current density.

Conclusion

en cathodoluminescence

- * L'utilisation de la basse tension est soumise à l'efficacité du matériau étudié
- * La résolution spatiale est meilleure pour les faibles énergies de faisceau mais... elle peut être détériorée si les courants de faisceau utilisés sont trop importants (grande taille de sonde)
- * L'utilisation de la basse tension permet l'obtention d'informations aux interfaces / sous la surface
- * La dépendance du signal CL avec la tension d'accélération apporte de nombreux renseignements sur les hétérostructures (identification des matériaux, défauts ponctuels et étendus, nouvelles phases)

Merci de votre attention