



École Normale Supérieure - Laboratoire Kastler-Brossel
Université PSL
Département de Physique

Rapport de stage de L3

du 26 juin au 21 juillet 2023

Préparation à la manipulation de la matière condensée à l'aide
d'impulsions THz

Encadré par

- Raj Pandya
- Hilton Barbosa de Aguilar
- Thierry Barisien

Réalisé par

- Samuel Peyrière

Résumé

La qualité, la fiabilité, la durée de vie et la sécurité d'une batterie peuvent être améliorées grâce à l'optimisation de sa gestion basée sur des capteurs intégrés et de meilleurs modèles électrochimiques de ses cellules. Le comportement des oxydes métalliques de cathode prometteurs tels que le $LiMnO_2$, soumis à des champs électriques élevés, est mal compris alors que cette situation est particulièrement fréquente aux interfaces d'une batterie. Non seulement la spectroscopie d'électroabsorption (EA) permet d'explorer la structure de bande des matériaux, mais elle pourrait également contrôler les propriétés des matériaux par ajout d'un laser THz. Dans ce travail, nous assemblons un montage d'EA à température ambiante et développons les protocoles de préparation des échantillons. Nous n'avons pas mesuré de spectre d'EA mais nous avons mis en évidence un comportement de seuil de courant et une indication de diffusion au sein de $LiMnO_2$.

Abstract

A battery's quality, reliability, life and safety can all be improved thanks to optimised management based on embedded sensors and better electro-chemical models of cells. The behaviour of promising cathode metal oxides such as $LiMnO_2$ under high electric fields is poorly understood, despite this situation being particularly frequent at the cell's interfaces. Not only can electroabsorption spectroscopy (EA) scout the materials' band structure, but could control the materials' properties by adding a THz laser. In this work, we build a room-temperature EA setup and develop the samples' preparation protocols. We did not measure an EA spectrum but we have highlighted a current threshold behaviour and an indication of diffusion within $LiMnO_2$.

Table des matières

1	Introduction	2
2	Expérience	2
2.1	Schéma du montage	2
2.2	Circuit à Double-modulation	3
2.3	Choix des optiques et alignement	5
2.4	Échantillons	5
2.5	Géométrie et isolation	6
2.5.1	Peignes inter-digités	6
2.5.2	Géométrie 'condensateur'	7
2.5.3	Isolation	7
2.6	Méthodes de contact	8
2.7	Masque et polymères	8
3	Résultats et Discussion	9
3.1	Caractéristiques électriques	9
3.2	Caractéristiques spectrales	9
3.3	Mesure d'électro-absorption	10
3.4	Perspectives	10
4	Conclusion	11

1 Introduction

Financé par la Commission Européenne dans le cadre du plan batterie 2030+, le programme de recherche INSTABAT ambitionne de mettre au point une preuve de concept de batterie intelligente capable de s'auto-diagnostiquer à l'aide de capteurs embarqués et de modèles physiques de ses cellules [3].

Dans le cadre de ce programme, le Laboratoire Kestler-Brossel, en collaboration avec le Laboratoire de Chimie du Solide et Énergie du Collège de France et de l'Institut des NanoSciences de Paris, est chargé d'affiner la modélisation du comportement des matériaux au sein de la batterie, pour qu'elles soient toujours plus durables, sûres et efficaces.

Ce stage est l'un des premiers jalons de cette mission. Pour étudier les bandes énergétiques d'un matériau soumis à un champ électrique fort à température ambiante, la méthode d'électroabsorbance (EA) a déjà fait ses preuves [10].

Cette méthode est apparue au cours des années 60, et a largement participé à l'établissement de la structure de bande des semi-conducteurs [8]. Elle a été abandonnée dans les années 2000, après avoir longtemps été utilisée par G. Weiser sur des semi-conducteurs [9] autant que sur des polymères [2].

Elle consiste à observer la variation d'intensité de la lumière monochromatique traversant un milieu soumis à un champ électrique fort. Cette méthode est particulièrement pertinente pour étudier les batteries car les champs électriques internes y sont intenses. Pourtant, la science accuse une méconnaissance des comportements dans ce régime, même si les champs électriques intenses sont faciles à obtenir.

Le matériau $LiMnO_2$ a été retenu pour la mise au point du spectromètre, en tant que matériau de cathode prometteur pour les batteries lithium-ion [1], mais déjà utilisé dans les piles au lithium.

Cependant, les caractéristiques électriques et spectrales du $LiMnO_2$ ne sont pas tabulées : le GaAs et ZnSe sont des semiconducteurs mieux connus pour faire fonctionner le dispositif optique.

En l'absence de résultats d'EA, la décision a été prise de maximiser l'amplitude du champ électrique modulant en privilégiant une géométrie en condensateur, et non plus en peigne interdigité. Les échantillons d'oxydes métalliques nécessaires déposés sur NTO (un substrat conducteur) ont été fournis par le Collège de France.

À terme, il s'agit d'augmenter le dispositif expérimental d'un laser Thz pour contrôler en plus de mesurer les propriétés électriques de la matière, comme cela a déjà été fait pour des phénomènes magnétiques. [4]

Seul le premier dispositif a été réalisé au cours de ce stage, ainsi que la mise au point des échantillons. Il n'a pas été possible d'observer les structures de bande des matériaux sélectionnés ou de les contrôler.

Tous les graphiques affichent des Unités Arbitraires (U.A), puisqu'ils sont issus de mesures de calibration et d'élaboration du dispositif, sans vocation métrologique.

2 Expérience

2.1 Schéma du montage

Le montage de l'expérience (fig. 1) est fortement inspiré des montages de G. Weiser. La lumière d'une lampe blanche (300W, LOT) est filtrée par une cuve d'eau, car la puissance lumineuse en proche infrarouge risque d'endommager le monochromateur (Bentham TMc150) lors d'une utilisation prolongée. Ensuite, une lentille large focalise la lumière en sortie de la cuve à eau sur la fente d'entrée du monochromateur.

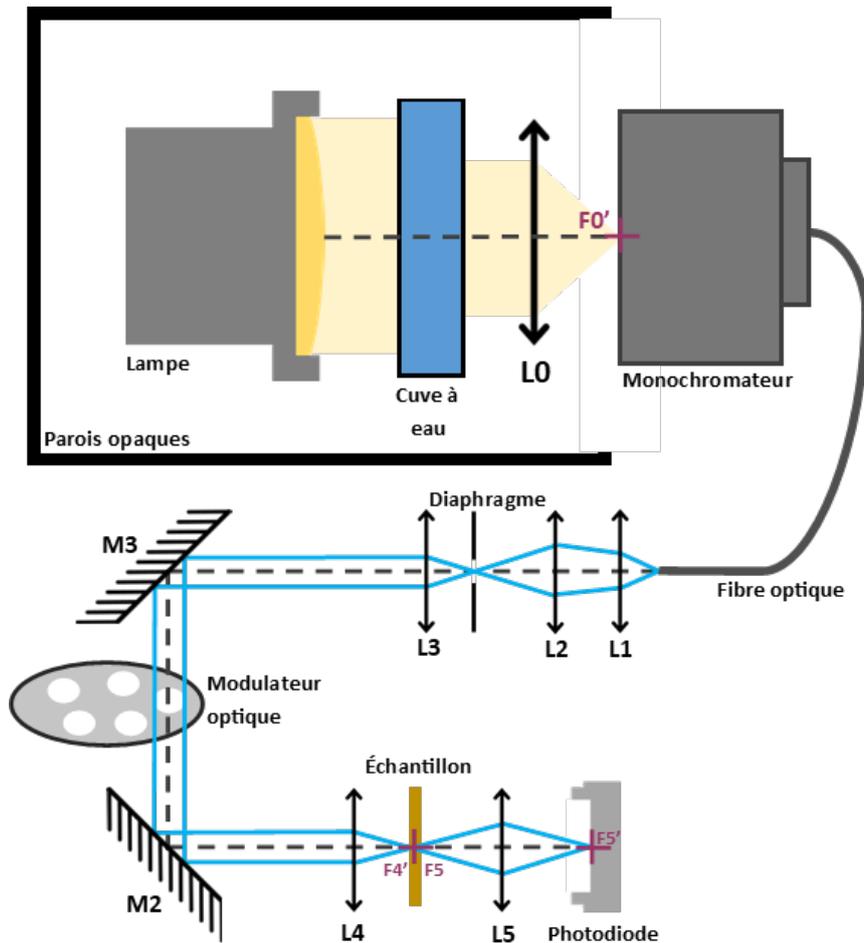


FIG. 1: Schéma du montage de transmission

La lumière monochromatique en sortie du monochromateur est redirigée par fibre optique vers un alignement télescopique de lentilles simples qui rendent le faisceau homogène et collimaté. Deux miroirs assurent le contrôle de l'inclinaison de ce faisceau, qui est modulé par un modulateur optique (ThorLabs MC1000). Ensuite, une lentille fait converger le faisceau sur la partie active de l'échantillon, une autre refocalise le faisceau transmis sur la photo-diode. Les pertes de puissance sont minimisées sur l'ensemble du trajet du faisceau, de sorte que seul le diaphragme contrôle la puissance de la lumière incidente.

Sur la même table, on trouve aussi un oscilloscope, deux GBF, la boîte de contrôle du modulateur optique, un amplificateur +20dB, un amplificateur à détection synchrone (DSP 7265) et un ordinateur. Les instruments électroniques sont reliés par des câbles BNC.

2.2 Circuit à Double-modulation

Le montage à double-modulation (fig. 2) permet d'observer des effets très faibles d'interactions entre la lumière et la matière sous champ électrique.

En effet, la détection synchrone permet d'extraire un signal à faible amplitude mais de fréquence connue dans un signal bruité. Fondamentalement, il est constitué d'un amplificateur du signal en entrée suivi d'un multiplieur (qui multiplie ce signal avec un signal de fréquence à observer). Cette multiplication ramène le fondamental (défini par la référence) à la fréquence nulle. Ensuite, un filtre passe-bas permet de récupérer la composante constante et donc le signal mesuré.

Lorsqu'il est utilisé avec l'amplificateur à détection synchrone (LOCK-IN), le modulateur optique

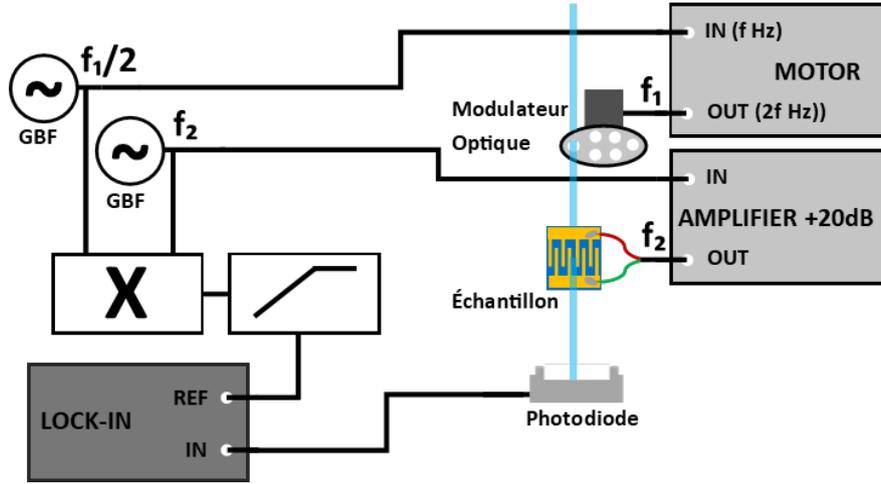


FIG. 2: Schéma électrique du montage

élimine la lumière ambiante d'une mesure de spectre.

Cependant, la modulation d'intérêt pour cette expérience est la modulation électrique. Un Générateur Basse Fréquence (GBF) alimente un amplificateur qui peut atteindre $\pm 50V$.

Pour ces valeurs de tension, des électrodes espacées de $10 \mu m$ sont entourées d'un champ électrique de 50 kV/cm .

Le phénomène d'électro-absorption est quadratique (il ne dépend que de la valeur absolue du champ électrique, qui modifie légèrement la structure de bande du milieu et donc l'absorption de la lumière incidente). Il faut donc observer une modulation de la lumière transmise par l'échantillon à la seconde harmonique du signal en entrée de l'amplificateur.

Afin de réaliser la double-modulation,

$$2f_{ref} = f_1 + 2f_2 \quad (1)$$

Sous cette condition, l'amplificateur à détection synchrone détecte bien le signal issu de l'interaction de la lumière modulée avec le matériau modulé. Il faut donc vérifier : $f_{ref} = \frac{f_1}{2} + f_2$.

Le montage en amont de l'amplificateur à détection synchrone réalise cette opération avec un multiplieur suivi d'un filtre passe-haut (qui sélectionne $\frac{f_1}{2} + f_2$ au lieu de $|\frac{f_1}{2} - f_2|$).

Ainsi, l'écart en fréquence entre f_1 et f_2 dépend de la fréquence de coupure du filtre passe-haut : $f_{coupure} > |\frac{f_1}{2} - f_2|$.

Il est également nécessaire de différencier les fréquences (idéalement deux nombres premiers) pour éviter la diaphonie (cross-talk) lors de la détection synchrone. Le passe-haut artisanal fixe la différence de fréquence à 1 kHz . Ainsi $f_1 = 451 \text{ Hz}$ et $f_2 = 1,33 \text{ kHz}$ sont des valeurs de fréquence compatibles.

2.3 Choix des optiques et alignement

Protocole :

Plus la puissance lumineuse qui traverse l'échantillon soumis à la modulation électrique est élevée, plus le rapport signal sur bruit est important. Il faut donc minimiser les pertes lumineuses du dispositif optique et focaliser au mieux le faisceau sur la zone active de l'échantillon en jouant sur les instruments d'optique :

1. La puissance de la lampe est fixée à sa valeur maximale
2. La lentille L1 est très large, à longue focale. La majorité de la lumière en sortie de la cuve est focalisée en approchant les conditions d'optique paraxiale en entrée du monochromateur.
3. La fibre optique est dans le domaine visible pour pouvoir balayer l'ensemble du spectre visible.
4. L'ouverture du monochromateur joue sur deux paramètres. La puissance lumineuse de travail (incidente sur l'échantillon) est d'autant plus faible que l'ouverture est petite, mais la résolution spectrale est d'autant plus précise que l'ouverture est faible. C'est la principale source de perte lumineuse.
5. Les lentilles traitées sont à éviter, car elles peuvent diminuer l'étendue du spectre.

2.4 Échantillons

L'échantillon de $LMnO_2$ avait été livré avant le début du stage. Cependant, il fallait encore réfléchir à la meilleure géométrie d'électrodes à déposer puis se rendre en salle blanche. Pour ces raisons, il a semblé judicieux d'utiliser des échantillons déjà produits et disponibles, comme ceux du TP Salle Blanche de L3, avec des propriétés électro-radiatives connues comme la photo-conduction. C'est donc les échantillons de ZnSe (fig. 3) et de GaAs qui ont servi à vérifier le fonctionnement du modulateur optique et de la détection synchrone, en plus de l'élaboration de la méthode de contact des électrodes au circuit électrique.

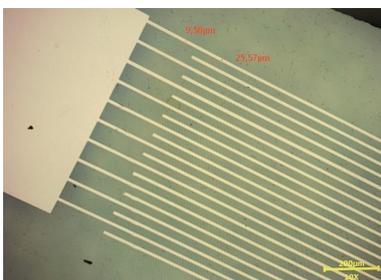


FIG. 3: Échantillon $ZnSe$



FIG. 4: Échantillon $LiMnO_2$



FIG. 5: Échantillon
 $K_2Fe(Fe(CN)_6)$

Ensuite après avoir vérifié le fonctionnement du dispositif, l'échantillon de $LiMnO_2$ a été préparé (fig. 4), mais n'a pas donné de résultats d'électro-absorption.

Pour maximiser l'amplitude du champ électrique local avec une tension égale, une géométrie en condensateur a alors été privilégiée (section 2.5).

Les seuls échantillons posés sur plaques de verre couvertes d'ITO disponibles ont été fournis par le Collège de France, du Laboratoire de Chimie du Solide et Énergie. Il s'agissait de $K_2Fe(Fe(CN)_6)$ (échantillon bleu, fig. 5) et de $NaNi(Fe(CN)_6)$ (échantillon jaune), des oxydes métalliques comme le $LiMnO_2$ mais sans effet d'EA tabulé.

Ces échantillons datant de 2017 étaient très endommagés (rayures, dépôt inhomogène, craquelures) : un traitement additionnel en surface s'avérait nécessaire pour les utiliser.

La commande d'un échantillon de $LiMnO_2$ posé sur ITO a été réalisée. Cependant, une erreur dans l'expédition du fournisseur n'a pas permis de réceptionner l'échantillon à temps.

Sans cette échantillon, il n'a pas été possible de mesurer de spectre d'électro-absorption sur le montage.

2.5 Géométrie et isolation

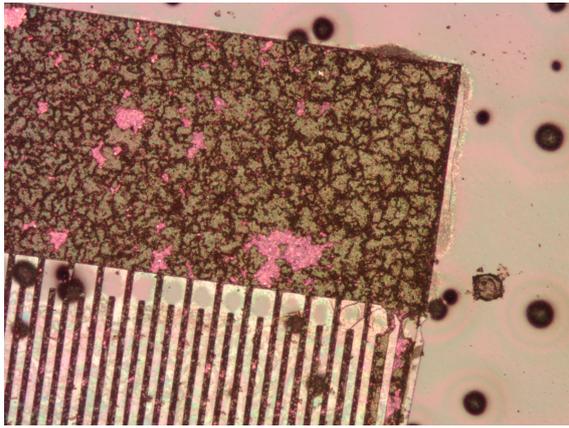
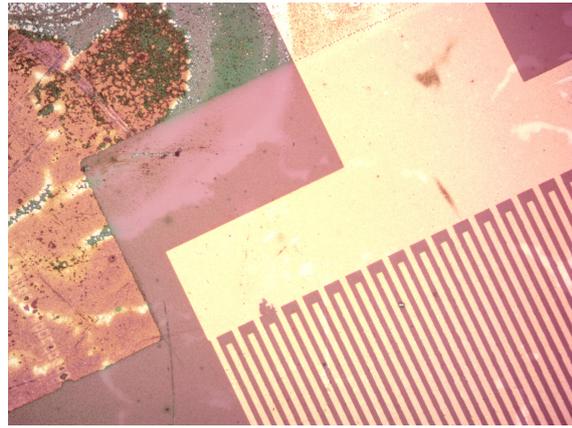
2.5.1 Peignes inter-digités

Protocole :

Cette méthode est adaptée aux échantillons déposés sur un substrat isolant ou pour les échantillons bulk, mais n'est pas optimale en terme d'amplitude du champ électrique au sein du matériau. Ci-dessous le protocole appliqué pour l'échantillon de $LiMnO_2$.

1. Dessin des électrodes sur FreeCAD (logiciel open-source)
2. Dépôt de la résine par enduction centrifuge (spincoat) avec le programme 4 : (3000 rpm - 3000 rpm - 30s)
3. Durcissement de la résine en déposant l'échantillon sur une plaque chauffante pendant 30s
4. Insertion dans l'appareil de photo-lithographie, et lancement du programme
5. Dissolution de la résine curée dans une base diluée (30s)
6. Insertion de l'échantillon dans la cuve de dépôt par évaporation, pour déposer 5 nm de titane (pour l'adhérence) et 150 nm d'or (pour la conduction).
7. Décollement de la résine couverte d'or par une solution d'acétone dans une cuve à ultrasons.

Il est préférable de vérifier la rugosité de l'échantillon avant d'appliquer la résine pour estimer l'épaisseur de dépôt nécessaire. En effet, les 'rochers' noirs en fig. 6 ont participé au décollement incontrôlé de la résine. Il ne faut pas baigner trop longtemps l'échantillon dans la résine sous peine de décoller la résine non curée, et donc de détruire le motif (bas de la fig. 6). Il faut prendre en compte la chimie du matériau avant de choisir la base de dissolution. En particulier, $LiMnO_2$ réagit fortement avec la soude (fig. 6 et partie gauche de la fig. 7) (probablement avec le contre-ion Na^+), mais pas avec le couple NH_4^+/NH_3 . Le temps nécessaire pour dissoudre l'intégralité de la résine curée varie en fonction de la base. Il faut éviter d'utiliser de cuve à ultrasons pour des matériaux fragiles comportant des impuretés.

FIG. 6: Dépôt de résine sur $LiMnO_2$ FIG. 7: Dépôt d'or sur zone saine de $LiMnO_2$

2.5.2 Géométrie 'condensateur'

Protocole :

La géométrie condensateur augmente significativement l'amplitude du champ électrique dans le matériau par la réduction de la distance entre les électrodes. Cette méthode est réservée aux échantillons déposés sur un substrat conducteur.

Ci-dessous le protocole appliqué pour l'échantillon bleu de $K_2Fe(Fe(CN)_6)$. Certaines étapes d'isolation de la couche supérieure sont spécifiques à l'échantillon, particulièrement endommagé.

1. Dessin des électrodes sur FreeCAD (logiciel open-source)
2. Isolation de la surface du matériau avec du PMMA ou du Al_2O_3 (subsubsection 2.5.3)
3. Usinage du masque suivant le dessin
4. Insertion de l'échantillon couvert par le masque dans la cuve de dépôt par évaporation, pour déposer 13 nm d'or (pour une couche conductrice semi-transparente [7])

Il est possible d'utiliser un masque au lieu de photolithographie car la géométrie ne comporte pas de détails micrométriques, contrairement aux peignes inter-digités.

2.5.3 Isolation

Tout faux-contact après dépôt des électrodes rend inutilisable l'échantillon préparé. Il faut donc s'assurer de la capacité isolante du matériau et de son état de surface. Si la couche mince de matériau est déposée de manière homogène, sans rayures, et est très isolante, un pré-traitement isolant est inutile. Sinon, il est impératif d'ajouter un isolant, tel que le PMMA ou l' Al_2O_3 . L' Al_2O_3 est idéal pour des échantillons conducteurs en bon état mais aussi pour les échantillons qui risquent de subir un traitement à l'acétone avant utilisation. Le PMMA est utile pour combler les défauts et les rayures. Le dépôt métallique a alors moins de risque d'entrer en contact avec le matériau ou la plaque d'ITO à travers une fissure.

Protocole :

Seul le PMMA a été utilisé lors de ce stage, sur l'échantillon de $K_2Fe(Fe(CN)_6)$. Trois épaisseurs différentes ont été expérimentées : 150 nm, 900 nm et 1.8 μm , selon les protocoles suivants :

- 150nm : programme 3 spincoat (5000 - 4000 - 30s)
- 2x450 nm : programme 3 spincoat (5000 - 4000 - 30s)
- 1.8 μm : programme 4 spincoat (3000 - 3000 - 30s)

Chaque étape de spincoating est précédée de la protection de la surface exposée d'ITO avec un ruban faiblement adhésif, et suivie d'une cuisson du PMMA à 150°C sur une plaque chauffante pendant 3 min.

Le dépôt de 150 nm était trop fin pour assurer une absence de faux contact : l'échantillon affichait une résistance d'une dizaine de Ohms. Le double dépôt de 450 nm a détruit l'échantillon déjà fragile : le second passage à la spincoateuse a décollé des flocons de matériau de la plaque de verre. Le dépôt de 1.8 μm était bien isolant : l'échantillon affichait une résistance d'une dizaine de GigaOhms.

Ainsi, un seul dépôt de PMMA de 450nm d'épaisseur semble être le bon compromis entre isolation et suppression des défauts de surface.

2.6 Méthodes de contact

Pour contacter les électrodes au circuit, trois méthodes sont utilisables :

- la laque d'argent
- le ruban de cuivre adhésif
- la micro-soudure

La micro-soudure n'est pas adaptée à ce stage : pour la mise au point d'un instrument de mesure il est préférable de pouvoir rapidement produire et tester de nouveaux échantillons. Cette méthode sera en revanche adéquate à la métrologie de précision, une fois l'instrument fonctionnel.

Le ruban de cuivre adhésif forme un bon contact électrique avec le matériau sur lequel il est déposé, mais est à éviter pour des couches minces. Tout faux mouvement arrache la couche de matériau ou son traitement de surface. Cette solution est donc à privilégier pour des matériaux bulk ou des matériaux sensibles aux composés de la laque d'argent. Il faut aussi prévoir de grandes surfaces de contact. (fig. 5)

La laque d'argent est la plus adaptée aux besoins du stage. Elle sèche rapidement (5 min) et assure un bon contact électrique. (fig. 4) Son dépôt requiert cependant du doigté pour ne pas contacter les deux bornes du peigne interdigité avec une goutte égarée. Enfin, l'acétone qui la compose risque de dissoudre les matériaux sensibles comme le PMMA, rendant l'étape d'isolation caduque.

2.7 Masque et polymères

Les polymères de 3bcmu étant polarisés rectilignement, il faut préparer les électrodes orthogonalement aux chaînes pour obtenir un signal d'électro-absorption intense (les électrons libres se déplaçant le long des chaînes).

Les chaînes sont dépolymérisées par l'acétone et endommagées par les bases utilisées en photolithographie. Il fallait donc préparer un masque pour déposer des électrodes en peigne interdigité tout en préservant l'échantillon.

L'acier inoxydable d'épaisseur 0.1 mm trouvé en salle blanche était trop dur pour la micro-fraiseuse. Finalement, le masque a été réalisé après la fin de mon stage dans de la chrysocale de 0.2 mm d'épaisseur par Arnaud Leclercq, ingénieur à l'ENS.

3 Résultats et Discussion

3.1 Caractéristiques électriques

Les mesures électriques effectuées avec le Gamry Reference 6000 permettent de modéliser chacun des échantillons par un circuit RC :

ZnSe :

$R = 913 M\Omega$ (issu de PWR cyclic voltammetry, linear fit)

$C = 13.4$ pF (issu du Mott-Scotchy)

$R = 487 M\Omega$ (EIS, points aberrants retirés)

$C = 13.5$ pF (EIS, points aberrants retirés)

K₂Fe(Fe(CN)₆), 1.8 μ m PMMA :

$R = 97 G\Omega$ (issu de PWR cyclic voltammetry, linear fit)

$C = 76.1$ pF (issu du Mott-Scotchy)

(EIS, compatible)

LiMnO₂ :

$R = 2,35 M\Omega$ (EIS, fit approximatif RC)

$C = 22,28$ pF (EIS, fit approximatif RC)

On remarque un effet de seuil de courant dans le diagramme I-V du *LiMnO₂*.(fig. 8).

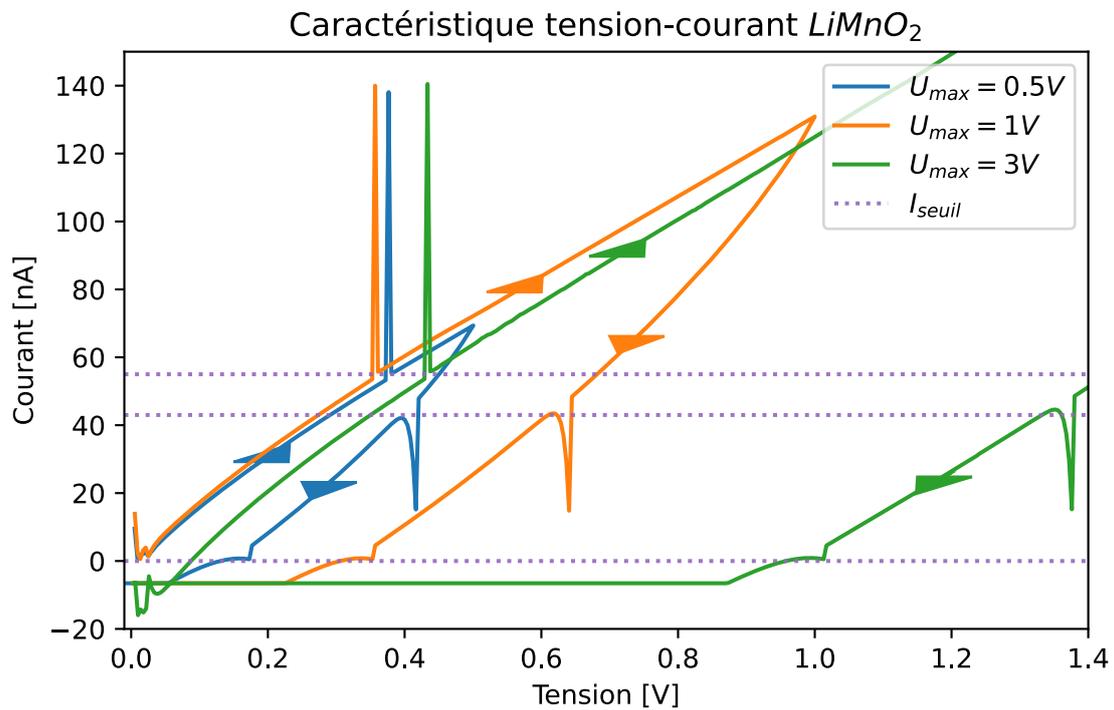


FIG. 8: Caractéristique tension-courant *LiMnO₂*

3.2 Caractéristiques spectrales

La mesure du spectre de photoconduction de l'échantillon de *ZnSe* a prouvé le bon fonctionnement de ses électrodes et du montage à détection synchrone.

Le spectre d'absorption de chaque échantillon a alors été mesuré. En particulier, le spectre de $LiMnO_2$ (fig. 9) informe sur les longueurs d'ondes à scruter pour l'électro-absorbance (les domaines de variation brutale de l'absorbance, entre 600 et 650 nm).

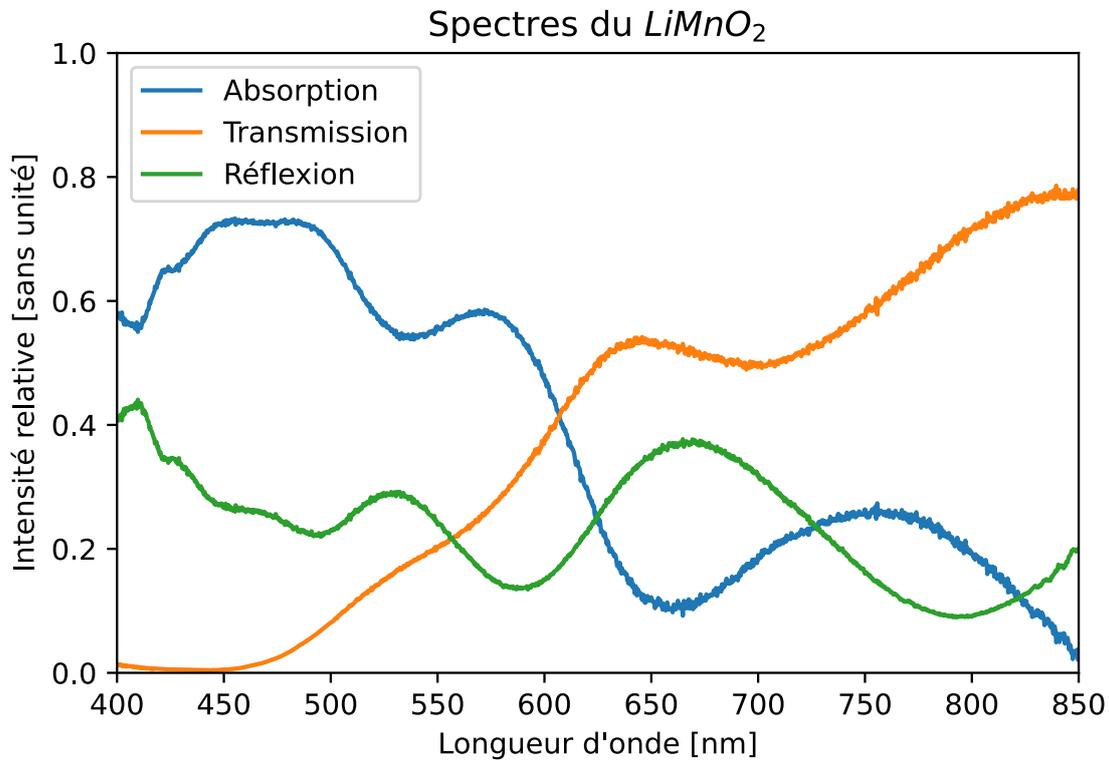


FIG. 9: Spectres d'absorption, de transmission et de réflexion du $LiMnO_2$

3.3 Mesure d'électro-absorption

La variation d'intensité lumineuse due au phénomène d'électroabsorption est typiquement de l'ordre de $10e-3$ à 70 K et avec 30 kV/cm [5], ce qui est difficile à mesurer sans détection synchrone. Cependant, à température ambiante et avec le montage à double modulation, le bruit dans la tension de la photodiode lors de la détection synchrone ($10\mu V$ contre 10mV sans perturbation) noyait le signal.

On remarque aussi sur la figure 10 que les pics dans le spectre d'électro-transmission de ZnSe coïncident avec les pics de luminosité de la lampe. Il est donc raisonnable de penser que ces pics sont simplement la réponse dans le domaine de Fourier d'un échelon de Heaviside, et non pas un signal dû au champ électrique de modulation.

En conclusion, la principale limite au montage semble résider dans l'amplitude du champ électrique imposé. Le gradient de potentiel imposé sur l'échantillon à la géométrie 'condensateur' de $K_2Fe(Fe(CN)_6)$ isolé par 1.8 μm de PMMA doit se concentrer dans la couche isolante, trop épaisse. De plus, l'amplificateur +20dB disponible au début de stage a cessé de fonctionner le 10 juillet.

3.4 Perspectives

J'envisage de terminer le dispositif expérimental à la rentrée 2023. Voici quelques pistes :

- Mesure d'électro-transmission des polymères de 3bcmu, après un dépôt d'électrodes avec le masque en chrysocale usiné mi-août

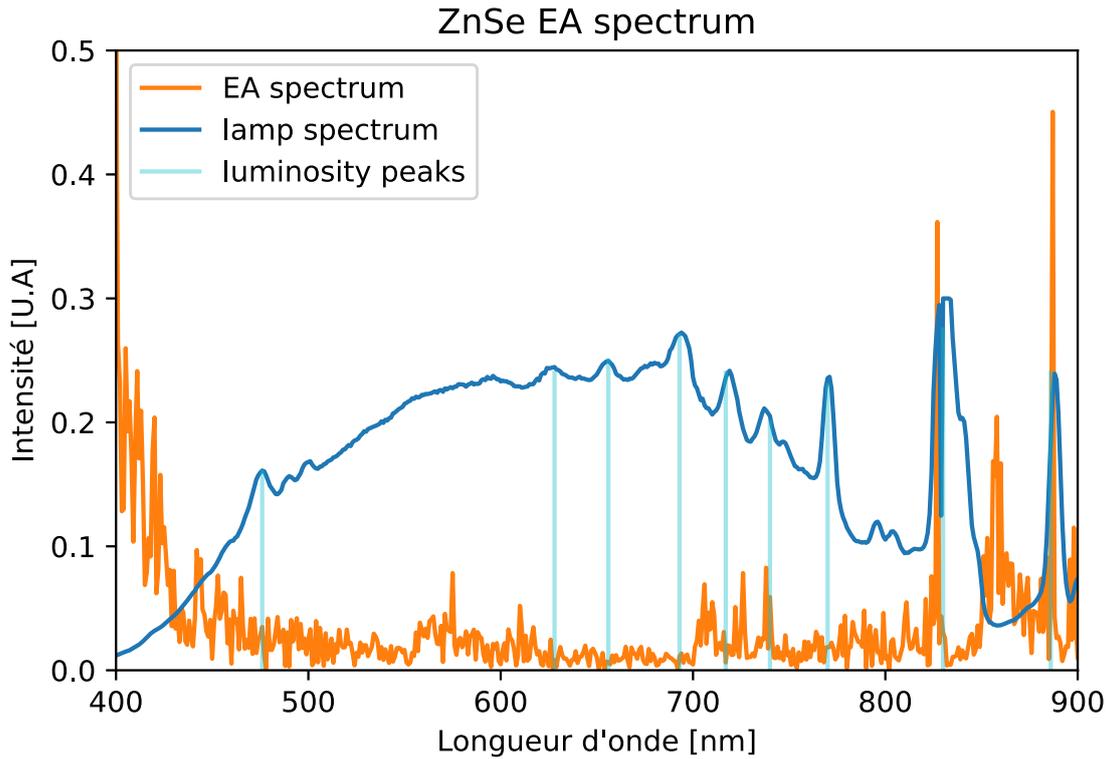


FIG. 10: Spectre d'électro-transmission ZnSe

- Mesure de l'influence de la polarisation de la lumière sur ces polymères, ainsi que l'angle d'incidence.
- Préparation de l'électrode sur l'échantillon de $LiMnO_2$ posé sur ITO
- Reproduire à l'identique l'échantillon de [10]
- Utilisation d'un cryostat si toujours pas de résultat
- Augmentation de la tension de modulation à l'aide d'un meilleur amplificateur
- Utilisation d'un isolant plus fin sur un échantillon en bon état
- Installation d'un support à échantillons à translation verticale et rotation autour de la verticale
- Modulation électrique avec un laser Thz

Il faut également revoir le programme LabView qui récupère l'information de phase de l'amplificateur à détection synchrone : le programme actuel n'enregistre que la valeur absolue de l'amplitude. Cette étape est compliquée par la programmation obscure de la communication avec le monochromateur.

4 Conclusion

Même si le montage réalisé n'a pas permis de révéler la structure de bande des échantillons sélectionnés, ce mois de stage a tout de même enrichi le projet INSTABAT de savoirs-faire.

La création hebdomadaire de nouveaux échantillons a participé à la définition d'un protocole qui diminue la probabilité d'endommager un matériau difficile à produire et optimise l'amplitude du champ électrique de modulation.

Le diagnostic journalier des défaillances du montage d'électro-conduction a précisé les paramètres essentiels du montage et de la détection synchrone. Ces paramètres peuvent être regroupés par domaines d'influence autour de : l'intensité de la lumière incidente, l'amplitude du champ électrique

au sein du matériau et l'amplification du bruit thermique.

En jouant sur ces paramètres et en ajoutant un laser THz, il serait à terme possible de contrôler les taux de diffusion ionique au sein de l'oxyde métallique $LiMnO_2$, comme cela a déjà été fait aux Etats-Unis avec le LLTO [6].

Remerciements

Je remercie amicalement mon encadrant Raj pour avoir su rester optimiste sur mon expérience malgré les difficultés rencontrées. Je me tiens prêt à poursuivre mes recherches avec lui à la rentrée.

Je remercie humblement Thierry Barisien et Laurent Legrand pour leur soutien fréquent et leur aide pour reproduire le montage de G. Weiser avec qui ils ont collaboré.

Je remercie chaleureusement José Bico pour son encadrement à la salle blanche et ses suggestions bien informées.

Je remercie aussi Hilton Barbosa de Aguilar et Sylvain Gigan qui m'ont gentiment accueilli dans leur équipe.

Références

- [1] Zhu X. et AL. "LiMnO₂ cathode stabilized by interfacial orbital ordering for sustainable lithium-ion batteries". In : *Nat Sustain* (2021), p. 4. DOI : <https://doi.org/10.1038/s41893-020-00660-9>.
- [2] Thierry BARISIEN et al. "Exciton spectroscopy of red polydiacetylene chains in single crystals". In : *Chemical Physics Letters* 444.4-6 (2007), p. 309-313. DOI : 10.1016/j.cplett.2007.07.031. URL : <https://hal.science/hal-00186913>.
- [3] CEA. *THE INSTABAT PROJECT PRESENTATION*. 2021. URL : <https://www.instabat.eu/instabat-development-project-presentation/> (visité le 20/08/2023).
- [4] A.S. et al. DISA. "Photo-induced high-temperature ferromagnetism in YTiO₃". In : *Nature* 617 (2023), p. 73-78. DOI : <https://doi.org/10.1038/s41586-023-05853-8>.
- [5] J. KRAUSER, D. THEIS et H.-E. GÜMLICH. "Electroreflectance of ZnSe in the vicinity of the E₀ gap". In : *Physics Letters A* 51.2 (1975), p. 119-120. ISSN : 0375-9601. DOI : [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(75\)90251-0](https://doi.org/10.1016/0375-9601(75)90251-0).
- [6] Kim H. PHAM et al. *Many-body phonon-ion conduction in solid electrolyte driven by THz modes*. 2023. arXiv : 2305.01632 [cond-mat.mtrl-sci].
- [7] Mikhail POLYANSKIY. *Refractive index database*. 2023. URL : <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Au&page=Johnson> (visité le 20/08/2023).
- [8] B. O. SERAPHIN. *Semiconductors and Semimetals, Vol. IX, Chap. 1*. Sous la dir. de R. K. WILLARDSON. London : Academic Press, 1972.
- [9] G. WEISER et J. STUKE. "Electroreflection of Amorphous Selenium". In : *physica status solidi (b)* 35.2 (1969), p. 747-753. DOI : <https://doi.org/10.1002/pssb.19690350225>.
- [10] Mark E. ZIFFER, Joseph C. MOHAMMED et David S. GINGER. "Electroabsorption Spectroscopy Measurements of the Exciton Binding Energy, Electron-Hole Reduced Effective Mass, and Band Gap in the Perovskite CH₃NH₃PbI₃". In : *ACS Photonics* 3.6 (2016), p. 1060-1068. DOI : 10.1021/acsp Photonics.6b00139.