

-----  
French below  
-----

## Photoinduced precursors and insulator-to-metal transition in quantum materials probed by time-resolved and nanoscale optical spectroscopy

### Context:

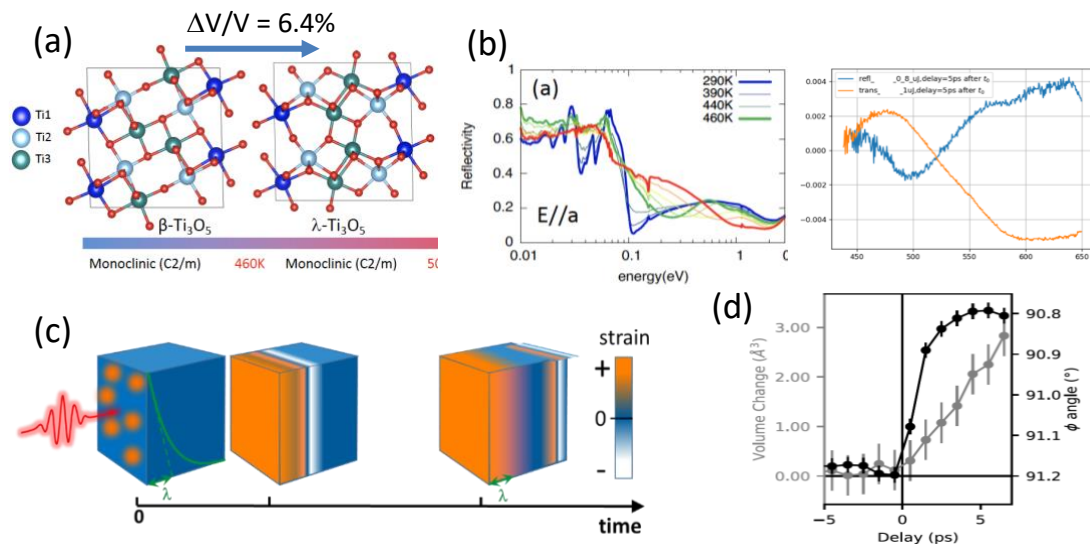
Quantum technologies are emerging field at the verge of fundamental and applied physics. Especially, quantum materials challenge our fundamental understanding of solids since their essential properties can be described neither by semiclassical methods nor low-level quantum mechanics. In addition, these materials hold promise for a new generation of electronic and photonic devices [1]. Many functionalities of quantum materials are based on phase transitions controlled by conventional thermodynamic parameters, such as temperature, pressure or magnetic field [2]. A very promising route is to study and control transitions occurring out-of-equilibrium. In the latter case, the transformations are typically triggered by an ultrafast laser or electric pulse [3,4], and are driven on pathways often involving transient states of matter that do not exist at equilibrium. Prominent examples of applications include the use of nonequilibrium insulator to metal transitions (IMT) for data storage or hardware neural networks for artificial intelligence. Importantly, while theory of phase transitions at equilibrium is well established, this is no longer the case out-of-equilibrium. Understanding the mechanisms, the time scales and the conditions allowing to control quantum materials in non-equilibrium conditions is crucial for defining the fundamental limits of future device operation [4].

### Aims and methods:

In this PhD, we want to address specifically nonthermal mechanical strain mechanisms at play during photoinduced insulator to metal transition (IMT) in select quantum materials. We will hinge our approach on the ultrafast setting of elastic stresses with a femtosecond laser pulse. We propose to develop this concept by focusing on the idea of triggering ultrafast strain-driven IMT. To this end, we will focus primarily on materials exhibiting large volume change at the IMT, with and without symmetry breaking, such as  $V_2O_3$  and  $Ti_3O_5$  [5]. Our recent results by utilizing ultrafast optical spectroscopy in Rennes and in Sendai (Japan), and broad bandwidth high pressure optical spectroscopy in Tours, reveal non-trivial changes on crystals and thin films of  $V_2O_3$  and  $Ti_3O_5$ . We would like to use this opportunity to endeavour in developing a fully-fledged optical spectroscopy of quantum materials, in particular in the topical area of photo-induced phase transitions. This will require a combination of complementary experimental tools, operating at equilibrium conditions and non-equilibrium pump-probe regime, across broad THz and infrared spectrum.

The grand objective of this PhD is to explore the pathway between the early (sub-picosecond) microscopic precursor effects and the macroscopic phase transformation driven by strain waves at longer time (tens of picoseconds) in the selected class of quantum materials. Key challenge resides in discriminating between structural and electronic precursors seeding the transition, and the growth of long-range order. We will use several direct probes to follow both electronic and structural dynamics, such as time-, energy- and spatially-resolved reflectivity, as well as temperature and pressure

dependent steady state broadband reflectivity. GREMAN and IPR have fully operating VIS-IR/THz setups that can host this PhD project. A newly acquired Scanning Near-field Optical Microscope (SNOM) will be used in Tours to map local precursor effects with nanometric-spatial resolution. The PhD will contribute to upgrade SNOM to time-resolved capability. In Rennes, IPR is currently upgrading to a setup affording pump-probe microscopy-spectroscopy that should allow mapping phase separation/growth in real time. The PhD will benefit from collaborations established within the International Research Laboratory IRL “DYNACOM” [<https://tokyo.cnrs.fr/cooperation-japan/dynacom/>], both in terms of innovative quantum materials and unique experiments. For example,  $Ti_3O_5$  will be synthesised at Tokyo University, and sub-10 fs optical spectroscopy for capturing early precursors (photo-induced polarons) will be available at Tohoku University.  $V_2O_3$  will be synthesised at IMN (Nantes). In addition, this PhD will benefit from the manpower and the financial support of the ANR FASTRAIN (IMN, IPR, GREMAN, ESRF).



**Figure :** (a) Phase transitions of the valence-bond insulator system  $Ti_3O_5$  showing a large volume change without symmetry breaking. (b) Preliminary steady-state as function of temperature and time-resolved reflectivity spectra showing an IMT with large spectral weight transfer at the  $\beta$ - $Ti_3O_5$  to  $\lambda$ - $Ti_3O_5$  transition. (c) Schematic description of the strain wave mechanism. A stress is generated within fs after absorption of an ultrafast light pulse at a free surface (**green curve**) over the light penetration depth  $\lambda$ . This state is relaxed by propagation of a strain wave from the surface to the bulk at the sound velocity. It leaves behind a long-lasting compressed volume near the free surface. (d) XRD studies of  $\beta$ - $Ti_3O_5$  highlighting structural evidence of two different time scales associated to the volume and angle changes (performed at Swiss FEL).

[1] Basov, D., Averitt, R. & Hsieh, D. “Towards properties on demand in quantum materials”, Nature Mater 16, 1077 (2017)

[2] V. Ta Phuoc, C. Vaju, B. Corraze, R. Sopracase, A. Perucchi, C. Marini, P. Postorino, M. Chligui, S. Lupi, E. Janod, and L. Cario, “Optical Conductivity Measurements of GaTa4Se8 Under High Pressure: Evidence of a Bandwidth-Controlled Insulator-to-Metal Mott Transition”, Phys. Rev. Lett. 110, 037401 (2013)

[3] V. Guiot, L. Cario, E. Janod, B. Corraze, V. Ta. Phuoc, M. Rozenberg, P. Stoliar, T. Cren, and D. Roditchev, “Avalanche Breakdown in GaTa4Se8-xTex Narrow-Gap Mott Insulators”, Nature Commun. 4, 1 (2013)

[4] D. Babich, L. Cario, B. Corraze, **M. Lorenc**, J. Tranchant, et al., “Artificial Electro-Optical Neuron Integrating Hot Electrons in a Mott Insulator”, *Physical Review Applied*, 17 014040 (2022)

[5] C. Mariette, **M. Lorenc**, H. Cailleau, E. Collet, L. Guérin, A. Volte, E. Trzop, R. Bertoni, (...), E. Janod, L. Cario, **V. Ta Phuoc**, “Strain Wave Pathway to Semiconductor-to-Metal Transition Revealed by Time-Resolved X-Ray Powder Diffraction”, *Nature Commun.* 12, 1 (2021)

## **Applicant profile:**

The candidate is expected to be an experimentalist with a strong interest in fundamental and applied physics of condensed matter, and to have advanced knowledge in optics and laser physics. Some understanding of thin film techniques, optical spectroscopies and cryogenics will be an asset. So will be basics knowledge in quantum chemistry methods for electronic structure calculations. Good communication skills are essential.

## **Practical aspects:**

The position is available starting Oct. 2024 and lasts for 36 months. The gross monthly salary is about 2100 euros. The work will mainly take place in GREMAN (Tours) and in IPR (Rennes) with possibly short travels in Japan.

## **How to apply:**

The recruitment process is in 2 steps :

1- Preselection (deadline for sending is 13<sup>rd</sup> of May):

The student must fill in the form online at : <https://collegedoctoral-cvl.fr/> (click on “ before the doctorate” and then “topics proposed by the doctoral college” to find out the subject).

Apply with including :

- Cover letter (2 pages maximum)
- Detailed CV
- Copy of diploma and grades: Bachelor and of Master (or equivalent for engineering schools)
- Recommendation letter from the supervisor of the master internship
- Any other information helping to evaluate the application

2- All applications will be reviewed, and the selected applicants will be invited to an interview (online) including a presentation of their background and motivation for PhD work, followed by a discussion.

## **Scientific supervisors:**

V. TA PHUOC<sup>1,3</sup> (taphuoc@univ-tours.fr)

M. LORENC<sup>2,3</sup> (maciej.lorenc@univ-rennes1.fr)

R. SOPRACASE<sup>1</sup> (rodolphe.sopracase@univ-tours.fr)

<sup>1</sup>GREMAN, UMR 7347 CNRS, University of Tours, 37200 Tours

<sup>2</sup>Institut de Physique de Rennes, UMR 6251 CNRS, University of Rennes, 35000 Rennes

<sup>3</sup>DYNACOM IRL2015 University of Tokyo - CNRS - UR1, Tokyo 113-0033, Japan

## **Précurseurs photo-induits et transition isolant-métal dans les matériaux quantiques sondés par spectroscopie optique résolue en temps et à l'échelle nanométrique.**

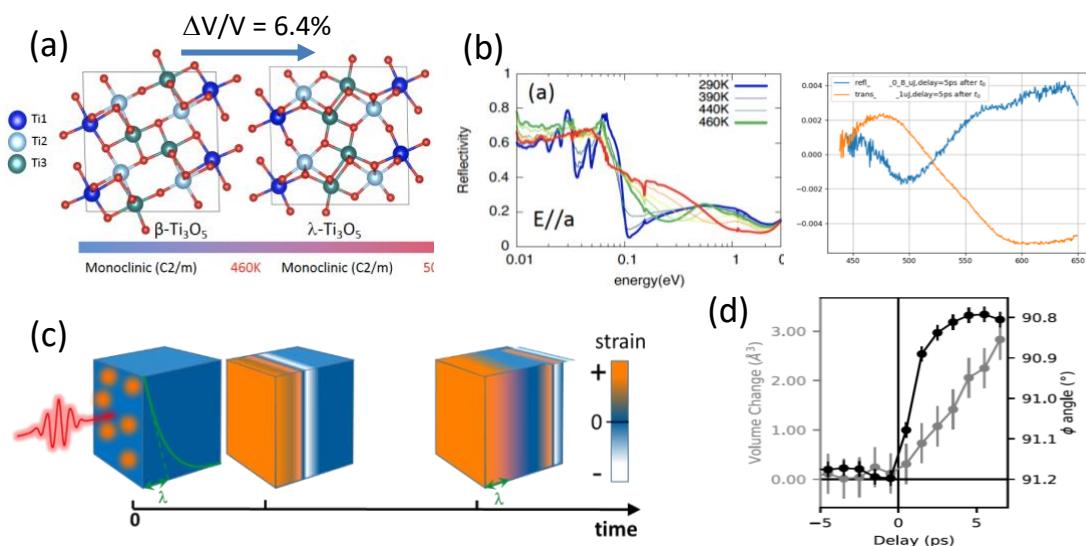
### **Contexte :**

Les technologies quantiques sont un domaine émergent à l'interface de la physique fondamentale et appliquée. En particulier, les matériaux quantiques remettent en question notre compréhension des solides car leurs propriétés fondamentales ne peuvent pas être décrites par des approches semi-classiques ou par les concepts usuels de mécanique quantique. Ils offrent des perspectives intéressantes pour une nouvelle génération de dispositifs électroniques et photoniques [1]. De nombreuses fonctionnalités de ces matériaux reposent sur des transitions de phase contrôlées par des paramètres thermodynamiques conventionnels tels que la température, la pression ou le champ magnétique [2]. Un domaine de recherche et d'application très prometteur consiste à étudier et exploiter les transitions se produisant hors de l'équilibre. Dans ce cas, les transformations sont généralement déclenchées par un laser ultracourt ou une impulsion électrique [3,4], et donnent souvent lieu à des états transitoires de la matière n'existant pas à l'équilibre thermodynamique. Parmi les principales applications envisagées, certaines consistent à utiliser des transitions de phase isolant-métal (TIM) hors équilibre pour le stockage de données ou les réseaux neuronaux matériels pour l'intelligence artificielle. Par ailleurs, si la physique des transitions de phase est bien comprise à l'équilibre, ce n'est pas le cas hors-équilibre. Comprendre les mécanismes, les échelles de temps et les conditions permettant de piloter ces TIM ultra-rapides et hors équilibre dans les matériaux quantiques est crucial pour définir les limites fondamentales du fonctionnement de ces futurs dispositifs [4]

### **Objectifs et méthodes :**

Dans le cadre de cette thèse, nous souhaitons étudier spécifiquement les mécanismes de déformation non thermique à l'œuvre lors des transitions de phase photo-induites dans certains matériaux quantiques. Notre approche reposera sur la génération ultra-rapide de contraintes élastiques par une impulsion laser femtoseconde. Nous proposons de développer ce concept en nous concentrant sur l'idée de déclencher une TIM ultra-rapide induite par cette contrainte. Pour cela, nous nous concentrerons principalement sur des matériaux présentant des changements de volume importants à la MIT, avec ou sans brisure de symétrie, tels que  $V_2O_3$  et  $Ti_3O_5$  [5]. Nos récents résultats, obtenus à l'aide de la spectroscopie optique ultra-rapide à Rennes et à Sendai (Japon), ainsi que grâce à la spectroscopie optique à large bande et à très haute pression à Tours, révèlent des changements non triviaux sur des cristaux et des films minces de  $V_2O_3$  et  $Ti_3O_5$ . Nous souhaitons profiter de cette opportunité pour proposer à la. au doctorant.e mener une étude approfondie des propriétés optiques des matériaux quantiques lors de transitions de phase photo-induites. Cela nécessitera une combinaison d'outils expérimentaux complémentaires, fonctionnant dans des conditions d'équilibre et dans le régime de pompe-sonde hors équilibre, sur un large spectre allant du THz à l'IR. L'objectif principal de cette thèse est d'explorer le lien entre les effets précurseurs microscopiques (sub-picoseconde) et la transformation de phase macroscopique induite par les ondes de déformations aux temps plus longs (quelques dizaines de picosecondes) dans les matériaux quantiques sélectionnés. Le défi principal réside dans la discrimination entre les précurseurs structuraux et électroniques initiant

la transition et la mise en place d'un ordre à longue distance. Nous utiliserons plusieurs sondes directes pour suivre à la fois la dynamique électronique et structurale, telles que la réflectivité résolue en temps, en énergie et spatialement, ainsi que la réflectivité à large gamme spectrale en fonction de la température et de la pression. Le GREMAN et l'IPR disposent d'équipement entièrement opérationnels pouvant accueillir ce doctorat. Un Microscope Optique à Champ Proche (SNOM) nouvellement acquis sera utilisé à Tours pour cartographier les effets précurseurs locaux avec une résolution spatiale nanométrique. Le doctorant.e contribuera aussi au développement de mesures SNOM résolues en temps. À Rennes, l'IPR est en cours de mise à niveau vers une configuration permettant la micro-spectroscopie pompe-sonde à fluence élevée. Cette thèse bénéficiera des collaborations établies au sein du Laboratoire International de Recherche IRL "DYNACOM" [<https://tokyo.cnrs.fr/cooperation-japan/dynacom/>], tant en termes de matériaux quantiques innovants que d'expériences uniques. Par exemple, le composé  $Ti_3O_5$  sera synthétisé à l'Université de Tokyo, et la spectroscopie optique avec une résolution ultime sub-10 fs sera disponible à l'Université de Tohoku. Le  $V_2O_3$  sera synthétisé à l'IMN (Nantes). De plus, cette thèse bénéficiera du soutien en ressources humaines et financières de l'ANR FASTRAIN (IMN, IPR, GREMAN, ESRF).



**Figure :** (a) Transitions de phase du composé  $Ti_3O_5$  montrant un changement de volume important sans brisure de symétrie. (b) Spectres préliminaires de réflectivité en fonction de la température et en fonction du temps montrant une transition IMT avec un transfert important du poids spectral lors de la transition de  $\beta$ - $Ti_3O_5$  à  $\lambda$ - $Ti_3O_5$ . (c) Description schématique du mécanisme de l'onde de contrainte. Un stress est généré en quelques femtosecondes après l'absorption d'une impulsion lumineuse ultra-rapide sur une surface libre sur la profondeur de pénétration de la lumière  $\lambda$  (courbe verte). Cet état se relâche par la propagation d'une onde de contrainte à la vitesse du son, laissant derrière elle un volume comprimé près de la surface libre sur une longue durée ( $>100$  picosecondes). (d) Mesures DRX de  $\beta$ - $Ti_3O_5$  mettant en évidence de deux échelles de temps différentes associées aux changements de volume et d'angle de la structure cristalline (réalisées au Swiss FEL).

[1] Basov, D., Averitt, R. & Hsieh, D. "Towards properties on demand in quantum materials", Nature Mater 16, 1077 (2017)

[2] V. Ta Phuoc, C. Vaju, B. Corraze, R. Sopracase, A. Perucchi, C. Marini, P. Postorino, M. Chligui, S. Lupi, E. Janod, and L. Cario, "Optical Conductivity Measurements of GaTa4Se8 Under High Pressure: Evidence of a Bandwidth-Controlled Insulator-to-Metal Mott Transition", Phys. Rev. Lett. 110, 037401 (2013).

[3] V. Guiot, L. Cario, E. Janod, B. Corraze, **V. Ta. Phuoc**, M. Rozenberg, P. Stoliar, T. Cren, and D. Roditchev, "Avalanche Breakdown in GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>-xTex Narrow-Gap Mott Insulators", *Nature Commun.* 4, 1 (2013).

[4] D. Babich, L. Cario, B. Corraze, **M. Lorenc**, J. Tranchant, et al., "Artificial Electro-Optical Neuron Integrating Hot Electrons in a Mott Insulator", *Physical Review Applied*, 17 014040 (2022)

[5] C. Mariette, **M. Lorenc**, H. Cailleau, E. Collet, L. Guérin, A. Volte, E. Trzop, R. Bertoni, (...), E. Janod, L. Cario, **V. Ta Phuoc**, "Strain Wave Pathway to Semiconductor-to-Metal Transition Revealed by Time-Resolved X-Ray Powder Diffraction", *Nature Commun.* 12, 1 (2021)

## **Profil du candidat :**

Le candidat doit être un expérimentateur avec un fort intérêt pour la physique fondamentale et appliquée de la matière condensée, et posséder des connaissances en optique et en physique des lasers. Une compréhension des techniques d'élaboration de couches minces, des spectroscopies optiques et de la cryogénie sera un atout. Il en sera de même pour les connaissances de base des méthodes de chimie quantique pour les calculs de structures électroniques. De bonnes compétences en communication sont essentielles.

## **Aspects pratiques :**

La thèse débutera en octobre 2024 pour une durée 36 mois. Le salaire mensuel brut est d'environ 2100 euros. Elle se déroulera principalement au GREMAN (Tours) et à IPR (Rennes) avec éventuellement de courts déplacements au Japon.

## **Comment candidater :**

Le processus de recrutement se déroule en 2 étapes :

1- Présélection (date limite d'envoi 13 mai 2024) :

L'étudiant doit remplir le formulaire en ligne sur : <https://collegedoctoral-cvl.fr/> (cliquer sur « avant le doctorat » puis « sujets proposés par le collège doctoral » pour trouver le sujet).

Candidature doit inclure :

- Une lettre de motivation (2 pages maximum)
- Un CV détaillé
- Une copie du diplôme et des notes : Licence et Master (ou équivalent pour les écoles d'ingénieurs)
- Une lettre de recommandation du directeur de stage de master
- Toute autre information permettant d'évaluer la candidature

2- Toutes les candidatures seront examinées et les candidats sélectionnés seront invités à un entretien (en visio) comprenant une présentation de leur parcours et leur motivation, suivie d'une discussion.

## **Encadrants :**

V. TA PHUOC<sup>1,3</sup> ([taphuoc@univ-tours.fr](mailto:taphuoc@univ-tours.fr))

M. LORENC<sup>2,3</sup> ([maciej.lorenc@univ-rennes1.fr](mailto:maciej.lorenc@univ-rennes1.fr))

R. SOPRACASE<sup>1</sup> ([rodolphe.sopracase@univ-tours.fr](mailto:rodolphe.sopracase@univ-tours.fr))

<sup>1</sup>GREMAN, UMR 7347 CNRS, University of Tours, 37200 Tours

<sup>2</sup>Institut de Physique de Rennes, UMR 6251 CNRS, University of Rennes, 35000 Rennes

<sup>3</sup>DYNACOM IRL2015 University of Tokyo - CNRS - UR1, Tokyo 113-0033, Japan