

UNIVERSITÀ CATTOLICA DEL SACRO CUORE

Dipartimento di Matematica e Fisica

Sede di Brescia

Dottorato di Ricerca in Science

Ciclo XXXIII

S.S.D. FIS/03



UNIVERSITÀ  
CATTOLICA  
del Sacro Cuore

# Novel Schemes for Ultrafast Manipulation of Quantum Materials

Tesi di Dottorato di:

Paolo Franceschini

N. Matricola: 4713942

Anno Accademico 2020/2021



UNIVERSITÀ CATTOLICA DEL SACRO CUORE

Dipartimento di Matematica e Fisica

Sede di Brescia

Dottorato di Ricerca in Science

Ciclo XXXIII

S.S.D. FIS/03



UNIVERSITÀ  
CATTOLICA  
del Sacro Cuore

# Novel Schemes for Ultrafast Manipulation of Quantum Materials

Coordinatore:

Ch.mo Prof. Luca Gavioli

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Luca Gavioli', written in a cursive style.

Tesi di Dottorato di:

Paolo Franceschini

N. Matricola: 4713942

Anno Accademico 2020/2021

International Doctoral Programme in Science  
Dual Degree Programme between Università Cattolica del Sacro Cuore (Italy)  
and KU Leuven (Belgium)

Dipartimento di Matematica e Fisica - ILAMP,  
Brescia (Italy)  
Department of Physics and Astronomy - Semiconductor Physics Division,  
Leuven (Belgium)

Prof. Luca Gavioli  
(Deputy Director of the PhD Programme)

Prof. Claudio Giannetti  
(Supervisor - Università Cattolica del Sacro Cuore, Italy)

Prof. Jean-Pierre Locquet  
(Supervisor - KU Leuven, Belgium)

# Acknowledgments

This thesis is the results of a joint research project between Università Cattolica del Sacro Cuore (UCSC, Italy) and Katholieke Universiteit Leuven (KU Leuven, Belgium) within the framework of the International Doctoral Programme in Science. About this, I acknowledge the Deputy Director of the International Doctoral Programme in Science, Prof. Luca Gavioli, for his professionalism and care.

I thank my supervisors, Prof. Claudio Giannetti and Prof. Jean-Pierre Locquet, for their scientific guidance and for making this research work possible.

I thank all the members of the Examination Committee, Prof. Kristiaan Temst, Prof. Michel Houssa, Prof. Francesco Banfi, and Dr. Mariela Menghini, for the time they devoted to reading the thesis and for their precious feedback on it. I would like to thank Prof. Gabriele Ferrini, the Assessor from Università Cattolica del Sacro Cuore (Italy), for his suggestions and advice during the research project.

I acknowledge financial support from MIUR (Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca) through PRIN 2015 (Prot. 2015C5SEJJ) Program.

The experimental activity performed during this research project has been accomplished thanks to the collaboration from different research groups. First, I would like to express my gratitude to the former members of the ULYSSES (Ultrafast LaboratorY for innovative SpectroScopiES) division of I-LAMP (Interdisciplinary Laboratories for Advanced Materials Physics) laboratories at the Department of Mathematics and Physics of UCSC (Brescia, Italy). Thanks to Prof. Francesco Banfi, Dr. Marco Gandolfi, and Dr. Andrea Ronchi. My sincere gratitude goes also to Prof. Stefania Pagliara, head of the ELPHOS division of I-LAMP laboratories, and to Dr. Emanuele Cavaliere, from the NanoScience division of I-LAMP laboratories.

Moreover, I would like to thank also the external collaborators (from the farthest to the closest):

- Dr. Sergey V. Makarov and Dr. Anatoly P. Pushkarev from ITMO University (Saint Petersburg, Russia);
- Prof. Giulio Cerullo, Prof. Stefano Dal Conte, and Dr. Veronica Policht from Ultrafast Spectroscopy Group at Politecnico di Milano (Italy);
- Prof. Dario Polli from Nonlinear Optical Microscopy Laboratory (VIBRA) at Politecnico di Milano (Italy);
- Prof. Costantino De Angelis, Dr. Luca Carletti, and Dr. Andrea Tognazzi from NORA (Nonlinear Optics, Radio communications and Antennas) group of the Department of Information Engineering of the University of Brescia (Italy);

A special acknowledgment to Fabrizio Preda and Antonio Perri from NIREOS company in Milan (Italy) for their professionalism, support, and extreme availability in the implementation of the GEMINI-2D interferometer.

My gratitude goes also to Prof. Jeffrey Davies, Dr. Jonathan Tollerud, Dr. Stuart Earl, and Dr. Shilpa Sanwlani from Centre for Quantum and Optical Science of Swinburn University of Technology (Hawthorn, Australia) for your patiente in teaching me how to build up and develop ultrafast time-resolved apparatus. In particular, I thank Prof. Jeffrey Davies for giving me the possibility to exploit his spectroscopy setup for the measurements (also during the weekend).

I thank all the PhD students of the International Doctoral Programme in Science for your support and help during these years. In various ways, all of you have contributed to this journey called "PhD". In alphabetic order: Alessandra, Ali, Andrea, Antonio, Elisa, Federica, Francesco, Iuliia, Laura, Luca, Matteo, Nicolo', Sana, Sonia, Stefano, Valentina, and Vincenzo. In particular, my thanks to Sonia for sharing the endless adventure with the bureaucracy during the PhD. Also, my thought goes to other PhD students met in these years: Gina, Giulio, Michele, Nicola, and Simone. Thanks for what you have taught me.

I thank also the colleagues from the Semiconductor Physics Division in KU Leuven: Pia, Simon, Wei-Fan, Gaurav, Maria and Koen. In particular, thanks for your support during my stay in Belgium. Also, thanks for giving me the possibility to take part to your spectroscopy experiments. Moreover, my sincere gratitude to Gaurav, who shared with me the office during one of the most challenging period of the PhD: the writing of the thesis. Many thanks for your

support and for our discussions on birefringent crystals "in the middle of the summer of the Belgium" (as we were used to say).

*Un doveroso grazie al Dott. Alessandro Bonora e all'Ufficio Tecnico e Logistico dell'UCSC (nella persona di Marco Gentili) per avermi insegnato l'importanza di lavorare in sicurezza. Da qui parte il ringraziamento al personale UCSC per l'immenso (e soprattutto paziente) aiuto e collaborazione (e tanta comprensione) in questi anni. In ordine alfabetico: Adriano, Carlo, Fabio, Giacomo, Giuseppe, Gianluca, Marina, Maurizio B., Maurizio F., Morris, Paolo, Pier, Ruggero, Simone, Ugo.*

*Grazie all'Ufficio Sistemi Informativi UCSC per la disponibilita' nell'implementare le diverse e numerose strategie necessarie all'attivita' sperimentale.*

*Grazie all'Ufficio Economato nella persona di Ferdinando Barone per l'estrema cura e pronta disponibilita' nella gestione degli ordini e delle spedizioni.*

*Un sincero ringraziamento all'Ufficio Dottorati di Milano per la professionalita' e precisione nel seguire gli aspetti burocratici del percorso di ricerca. Grazie anche per la disponibilita' e supporto durante i periodi di trasferta all'estero. A questo proposito, il mio ringraziamento si estende anche all'Ufficio UCSC International.*

*Ringrazio la Dott.ssa Alessandra Di Nunzio (Settore Reference, Catalogo e Qualità - Biblioteca d'Ateneo UCSC) per la preziosa consulenza durante la fase finale di elaborazione della tesi.*

*Grazie ad Alessandra Milloch, collega del gruppo ULYSSES. Oltre ad un sincero ringraziamento per avermi permesso di assisterla durante gli esperimenti, le sono grato per il tempo che ha dedicato alla lettura della tesi ed al preziosissimo aiuto nella preparazione della difesa privata.*

*Grazie alla Dr. Selene Mor, post-doc con la quale ho avuto occasione di collaborare e dalla quale molto ho imparato sia professionalmente che umanamente.*

*Grazie Ronks. Quelli passati insieme sono stati anni intensi e ricchi di accesi confronti, che mi hanno permesso di crescere sia professionalmente sia umanamente. Grazie per avermi coinvolto nei beamtimes in giro per l'Europa e per il supporto durante il periodo in Belgio. Probabilmente, con il tempo riuscirò a maturare tutti gli insegnamenti che mi hai trasmesso.*

*Un sincero ed infinito grazie al Dr. Andrea Tognazzi. Nonostante i nostri percorsi si siano leggermente separati, anche durante il dottorato è stato sempre disponibile per chiarire ogni mio dubbio, scientifico e morale, a qualsiasi ora del giorno (e della notte). Grazie per il prezioso supporto tecnico con il primo setup*

*di pump-probe con il nuovo laser: non dimenticherò mai il primo "time-zero" che abbiamo trovato nell'estate 2018.*

*Un particolare ringraziamento alle zie, agli zii, ai cugini ed alle cugine per il vostro supporto e attenzione, soprattutto durante le mie trasferte (vicine o lontane). Grazie al gruppo "Cuginanza" per i momenti spensierati ed allegri passati insieme.*

*Un ringraziamento ai miei genitori ed ai miei fratelli per gli incoraggiamenti ed il sostegno in questi intensi anni. Inoltre, grazie per aver permesso che potessi concentrarmi al massimo nel mio percorso.*

*Grazie ad Anna per la smisurata pazienza (soprattutto) durante il dottorato. Grazie per la tua presenza (soprattutto) nei momenti più impegnativi ed averli resi più sereni.*

*In conclusione, desidero dedicare questo lavoro di tesi a Vincenzo C. per il tempo, gli incoraggiamenti e le attenzioni che mi ha dedicato durante gli anni della mia formazione.*

Paolo Franceschini,  
December 13th, 2021



# Abstract

The possibility to control the electronic properties *on-demand* on an ultrafast time scale represents one of the most exciting challenges towards the realization of new generation photonic and electronic devices. Triggered by this, in the last decades the research activity focused its attention to different solid state platforms. Among all, dielectric nanostructures (and metamaterials) and correlated materials represent the most promising candidate for the implementation of devices endowed by new functionalities [Shcherbakov et al., 2015, Shcherbakov et al., 2017, Basov et al., 2017, Tokura et al., 2017].

Apart from the specific features making dielectrics more suitable for photonic applications and correlated materials for electronic devices, both categories exhibit new functionalities if subjected to an external stimulus in the form of excitation light pulses shorter than the relaxation timescale of the internal degrees of freedom of the system [Shcherbakov et al., 2015, Basov et al., 2017, Rossi et al., 2018]. Indeed, the out-of-equilibrium state achieved upon photo-excitation exhibits electronic and optical properties highly different from those at equilibrium. Therefore, the aim of this thesis work consists in the development of new methods and experimental approaches capable to induce, measure, and control new functionalities in complex materials on an ultrafast time scale (chapter 2).

In the first part (chapter 3), we will investigate the possibility of achieving the control of the optical properties of nanosystems by combining ultrafast light excitation with the geometry of the system. In particular, we consider cesium lead bromide ( $\text{CsPbBr}_3$ ) perovskite nanoparticles. These nanostructures constitute an interesting platform since their equilibrium optical properties shows *Fano resonances* originating from the interference [Tiguntseva et al., 2018b] between the material discrete excitonic levels and the geometry-induced continuum of structural modes (*Mie modes*), which determine a strong confinement of an electromagnetic field impinging on them [Makarov et al., 2017b]. Within this framework, the out-of-equilibrium

transmittivity of Mie-resonant CsPbBr<sub>3</sub> nanoparticles of different sizes was investigated by a time- and energy-resolved pump-(broadband)probe experiments, where an optical excitation injects a free-carrier density in the electronic bands thus inducing out-of-equilibrium state. When the nanoparticle size is tuned to achieve a dip in the excitonic Fano line shape, the transient transmittivity exhibits a modification, which is opposite as compared to that observed in bulk halide perovskites and in smaller nanoparticles. In the latter case, the transmittivity modulation shows an enhancement in the amplitude, which is two orders of magnitude larger compared to silicon-based Mie resonators (under similar excitation conditions), arising from the high absorption and sharp band edge in CsPbBr<sub>3</sub> perovskites. Light-matter interaction in these nanosystems was further investigated by finite element numerical simulations, which allowed to *i*) reveal the photoexcited mode spatial distribution and *ii*) disentangle the spectral contribution of photoinduced carrier-dependent mechanisms of *band gap renormalization* and *band filling*. Regarding the former aspect, while the smaller nanoparticles are characterized only by the electric dipole mode, the bigger ones (Fano-dip) experience a strong variation of the modes distribution inside the structure upon light-excitation. As far as the latter is concerned, the timescales of the mechanisms characterizing the free-carrier relaxation are revealed to be independent from the size, thus suggesting that the ultrafast modification of the optical properties induced by bandgap renormalization and band filling mechanisms depends on the geometry of the nanoparticles.

In the second part of the thesis (chapters 4 and 5), we investigated the possibility to achieve and control the ultrafast switch between an insulating and a metallic phase through a suitable coupling between the external light stimulus and the coherence of the electronic population in the solid. To this purpose, we considered vanadium sesquioxide (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), which is widely considered as the prototypical example of Mott insulator [Imada et al., 1998] (chapter 4). This system is particularly interesting since its low-temperature insulating phase is due to the presence of a gap in the density of states originating from the the strong Coulomb repulsion, a typical electron-electron interaction affecting materials with partially filled 3*d* orbitals. Above a threshold temperature ( $T \approx 160$  K, [Kuwamoto et al., 1980]), V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> undergoes a first-order structural transition thus reaching the metallic state [Kuwamoto et al., 1980]. Recently, the possibility to photo-induce the transition thanks to an external infra-red laser pulse gathered increasing attention [Liu et al., 2011, Abreu et al., 2015, Lantz et al., 2017, Ronchi et al., 2019]. In this case, the orbital population imbalance induced by the optical stimulus excites the formation of a metallic metastable state [Grieger and Fabrizio, 2015] on a time scale of few tens of picoseconds [Ronchi et al., 2019]. The basic concept behind a photo-induced phase transition consists in the use of an ultrafast light pulse to change the

orbital population. As a consequence, this charge redistribution within the solids perturbs the potential experienced by electrons and ions. More in general, due to the exposition to an external electric field, a polarization (representing the *memory* of the phase of the pulse) arises in the medium, which decays almost instantaneously in the case of solids. However, by combining these two aspects, if the orbital population is manipulated on a timescale faster than the polarization decay (coherence time), a coherent light-matter interaction can be exploited to further control the phase transition [Ogawa et al., 1997, Wall et al., 2012, Giannetti et al., 2016]. In this direction, in order to overcome the limit of the single-pulse excitation scheme, which does not give access to the electronic coherence (since it is usually destroyed on a time scale of few femtoseconds in the case of transition-metal oxides, [Gandolfi et al., 2017]), we employed two phase-coherent ultrafast laser pump pulses, resonantly coupled to a specific optical transition (at 1.5 and 2.4 eV), to trigger the orbital population (therefore the insulator-to-metal transition) of the low-temperature phase of  $V_2O_3$  (chapter 5). In our experimental approach, similar to the standard pump-probe scheme, the final state of the system is detected by a (third) probe pulse, whose reflected part provides the signal. Thanks to this method, the role of the non-vanishing electronic coherence on the final state of the system was revealed. The observed widening of the signal interferogram (compared to the pump) suggests that a finite decay of the electronic coherence. Moreover, in the case of the coupling to the transition in the visible spectral region, a change in the oscillation period of the signal interferogram was revealed. The experimental activity was complemented by a numerical model based on Optical Bloch Equations describing the interaction between the external fields and a two-level system (which mimics the orbital bands between which the electrons are excited). The numerical results support the hypothesis about the role of the electronic coherence on the signal interferogram and they unveil the role of detuning of the pump spectrum with respect to the optical transition peak. The estimated value of the coherence time for the low-temperature antiferromagnetic phase ( $\sim 5$  fs) is comparable to that predicted in the case of transition-metal oxides [Gandolfi et al., 2017]. Our results suggest that the electronic coherence, suitably manipulated by an interferometric approach, represents an additional control parameter for the insulator-to-metal transition.

Although the two strategies addressed specific solid state systems, their implementation and the theoretical work supporting the experiments can be readily extended to many different classes materials. On the one hand, the opposite out-of-equilibrium modulation of the optical properties in nanoparticles exhibiting Fano resonances represents an additional parameter to manipulate the nonlinear response of dielectric media in metamaterials. Moreover, the reversible modulation of their optical properties, achievable at THz frequencies, reveals their potential impact on the implementation

of optoelectronic devices or on-chip integrated light-assisted reconfigurable nanoantennas. On the other hand, the observed role of the optical phase combined with the coherence of the electronic degree of freedom suggests the possibility to control the dynamics of the transition, from an insulating to a metastable state, on a timescale faster than that achieved with standard pump-probe techniques with possible impact on the development of novel Mott-insulators-based devices. The theoretical framework we presented provides a useful guide to identify the optimal conditions to perform the experiment, given the specific feature of the setup and the material under investigation. More in general, in addition to vanadates, the experimental and theoretical approach provides useful insights towards the development of new protocols involving the coherent optical control of the phase transition, which can be extended also to other strongly correlated electron materials such as perovskite manganites, whose photo-induced transition has recently aroused great interest [Fiebig et al., 2000, Ogasawara et al., 2001, Ogasawara et al., 2002].

# Compendio

La possibilità di controllare le proprietà elettroniche *on-demand* su una scala di tempo ultraveloce rappresenta una delle sfide più intriganti verso la realizzazione di dispositivi fotonici ed elettronici di nuova generazione. Stimolata da questo, negli ultimi decenni la ricerca scientifica ha concentrato la propria attenzione su diverse piattaforme a stato solido. Tra tutte, nanostrutture dielettriche (e metamateriali) e materiali correlati si presentano come i più promettenti candidati per la realizzazione di dispositivi dotati di nuove funzionalità [Shcherbakov et al., 2015, Shcherbakov et al., 2017, Basov et al., 2017, Tokura et al., 2017].

Al di là delle caratteristiche specifiche che rendono i dielettrici più adatti ad applicazioni in fotonica e i materiali correlati ai dispositivi elettronici, entrambe le categorie manifestano nuove funzionalità se soggetti ad uno stimolo esterno sotto forma di impulsi di luce con durata più breve della scala di tempo caratteristica del rilassamento dei gradi di libertà interni al sistema [Shcherbakov et al., 2015, Basov et al., 2017, Rossi et al., 2018]. Infatti, lo stato *fuori equilibrio* raggiunto a seguito di una fotoeccitazione presenta proprietà elettroniche ed ottiche di gran lunga differenti da quelle all'equilibrio. Pertanto, l'obiettivo di questo lavoro di tesi consiste nello sviluppo di nuovi metodi ed approcci sperimentali in grado di indurre, misurare e controllare nuove funzionalità in materiali complessi su una scala di tempo ultraveloce (capitolo 2).

Nella prima parte (capitolo 3) indagheremo la possibilità di ottenere il controllo delle proprietà ottiche di nanosistemi combinando opportunamente un'eccitazione ottica con durata di tempo ultrabreve e la geometria del sistema. In particolare, consideriamo nanoparticelle di cesio piombo bromuro ( $\text{CsPbBr}_3$ ) con struttura a perovskite. Queste nanostrutture costituiscono un'interessante piattaforma in quanto le loro proprietà ottiche all'equilibrio presentano *risonanze di Fano* generate dall'interferenza [Tiguntseva et al., 2018b] tra i livelli eccitonici discreti del materiale ed il continuo di modi strutturali dovuti

alla geometria (*modi di Mie*), i quali inducono un forte confinamento di un campo elettromagnetico che li investe [Makarov et al., 2017b]. In questa cornice, è stata investigata la trasmissività fuori equilibrio di nanoparticelle di  $\text{CsPbBr}_3$  di diversa dimensione e dotate di risonanze di Mie attraverso esperimenti *pompa-sonda* (sonda ad *ampio spettro*) risolti in tempo ed in energia, in cui un'eccitazione ottica inietta una densità di portatori liberi attraverso le bande elettroniche tale da indurre uno stato fuori equilibrio. Quando la dimensione della nanoparticella è scelta in modo da ottenere un'*anti-risonanza* nel profilo di Fano, la trasmissività transiente presenta una variazione opposta a quella che si osserva nelle perovskiti alogene in forma di struttura macroscopica e nelle nanoparticelle di dimensioni inferiori. Nel secondo caso, la modulazione di trasmissività presenta un aumento in ampiezza di due ordini di grandezza maggiore rispetto al caso di risonatori di Mie a base di Silicio (a parità di condizioni di eccitazione), dovuto all'elevato assorbimento e netto margine di banda nella perovskite  $\text{CsPbBr}_3$ . L'interazione luce-materia in questi nanosistemi è stata ulteriormente investigata attraverso simulazioni numeriche basate su un modello ad elementi finiti, le quali hanno permesso *i*) di rivelare la distribuzione spaziale dei modi a seguito della fotoeccitazione e *ii*) di disaccoppiare il contributo spettrale dei meccanismi di rinormalizzazione della *band gap* e di *band filling*, dovuti ai portatori fotoindotti. Riguardo al primo aspetto, mentre nel caso delle nanoparticelle più piccole la distribuzione spaziale del campo elettrico assume principalmente la configurazione del modo di dipolo elettrico, le nanoparticelle di dimensioni maggiori (anti-risonanza) sono caratterizzate da una forte variazione della distribuzione dei modi all'interno della struttura per effetto della fotoeccitazione. Per quanto riguarda il secondo aspetto, si è osservato che le scale di tempo dei meccanismi che caratterizzano il rilassamento dei portatori liberi sono indipendenti dalla dimensione, così da suggerire che la variazione ultraveloce delle proprietà ottiche indotte dagli effetti di rinormalizzazione della *band gap* e di *band filling* dipende dalla geometria delle nanoparticelle.

Nella seconda parte della tesi (capitoli 4 e 5), abbiamo investigato la possibilità di ottenere e controllare una transizione ultraveloce da una fase isolante ad una metallica attraverso un opportuno accoppiamento tra lo stimolo di luce esterno ed il grado di coerenza della popolazione elettronica del solido. Per questo fine abbiamo considerato il sesquiossido di vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_3$ ), che è largamente considerato l'esempio prototipo di isolante di Mott [Imada et al., 1998] (capitolo 4). Questo sistema risulta particolarmente interessante in quanto la fase isolante a bassa temperatura deriva dalla presenza di una *gap* nella densità degli stati che trae origine dalla forte repulsione Coulombiana, una tipica interazione elettrone-elettrone che caratterizza i materiali con orbitali *3d* parzialmente riempiti. Al di sopra di una temperatura di soglia ( $T \approx 160$  K, [Kuwamoto et al., 1980]), il  $\text{V}_2\text{O}_3$  incorre in una transizione strutturale del primo ordine tale da raggiungere

lo stato metallico [Kuwamoto et al., 1980]. Recentemente, la possibilità di fotoindurre la transizione grazie ad un impulso di luce esterno nell'infrarosso ha attratto sempre maggiore attenzione [Liu et al., 2011, Abreu et al., 2015, Lantz et al., 2017, Ronchi et al., 2019]. In questo caso, lo sbilanciamento della popolazione orbitale, indotto dallo stimolo di luce, induce la formazione di uno stato metallico metastabile [Grieger and Fabrizio, 2015] su una scala di tempo dell'ordine di decine di picosecondi [Ronchi et al., 2019]. Il concetto alla base della transizione fotoindotta consiste nell'utilizzo di un impulso di luce ultrabreve per cambiare la popolazione orbitale. Di conseguenza, tale redistribuzione di carica all'interno del solido perturba il potenziale a cui sono soggetti gli ioni del reticolo. Più in generale, a seguito dell'esposizione ad un campo elettrico esterno, una polarizzazione (che costituisce la *memoria* della fase dell'impulso) si instaura nel mezzo, la quale decade quasi istantaneamente nel caso dei solidi. Tuttavia, combinando questi due aspetti, se la popolazione orbitale è manipolata su una scala di tempo più veloce del tempo di decadimento della polarizzazione (detto *tempo di coerenza*), è possibile sfruttare un'interazione coerente tra luce e materia per controllare ulteriormente la transizione di fase [Ogawa et al., 1997, Wall et al., 2012, Giannetti et al., 2016]. In questa direzione, per superare lo svantaggio dell'approccio con eccitazione a singolo impulso, il quale non dà accesso alla coerenza elettronica (poiché in genere svanisce su una scala di tempo di pochi femtosecondi nel caso degli ossidi di metalli di transizione [Gandolfi et al., 2017]), abbiamo adottato due impulsi laser ultrabrevi tra loro coerenti in fase, accoppiati in modo risonante ad una specifica transizione ottica del materiale (a 1.5 e a 2.4 eV), per stimolare la popolazione orbitale (quindi, la transizione da isolante a metallo) della fase a bassa temperatura del  $V_2O_3$  (capitolo 5). Nel nostro approccio sperimentale, simile allo schema pompa-sonda tradizionale, lo stato finale del sistema è sondato da un (terzo) impulso, la cui componente riflessa fornisce il segnale dell'esperimento. Grazie a questo metodo si è in grado di identificare l'effetto di una coerenza elettronica non nulla sullo stato finale del sistema. L'allargamento osservato nell'interferogramma del segnale (rispetto a quello della pompa eccitatrice) suggerisce un tempo di decadimento della polarizzazione con valore finito. Inoltre, nel caso dell'accoppiamento con la transizione nella regione del visibile, si osserva una variazione del periodo di oscillazione dell'interferogramma del segnale. L'attività sperimentale è stata corredata da un modello numerico basato su Equazioni di Bloch Ottiche che descrivono l'interazione tra i campi esterni ed un sistema a due livelli (che descrive le bande orbitali attraverso le quali gli elettroni sono eccitati). I risultati numerici supportano l'ipotesi del ruolo della coerenza elettronica sull'interferogramma del segnale e rivelano il ruolo della differenza in energia tra lo spettro dell'eccitazione e il picco della transizione ottica. Il valore stimato del tempo di coerenza per la fase antiferromagnetica a bassa temperatura ( $\sim 5$  fs) è comparabile con quello previsto

nel caso di ossidi di metalli di transizione [Gandolfi et al., 2017]. I nostri risultati suggeriscono che la coerenza elettronica, opportunamente manipolata grazie ad un approccio interferometrico, rappresenta un ulteriore parametro di controllo per la transizione da metallo a isolante.

Nonostante le due strategie siano state impiegate nel caso di specifici sistemi a stato solido, la loro implementazione ed il complementare apparato teorico possono essere agilmente estesi a numerose classi di materiali. Da una parte, la modulazione delle proprietà ottiche in nanoparticelle caratterizzate da risonanza di Fano in condizioni di fuori equilibrio rappresenta un ulteriore parametro per manipolare la risposta non-lineare di mezzi dielettrici in metamateriali. Inoltre, il carattere reversibile della modulazione delle loro proprietà ottiche, a frequenze dell'ordine dei TeraHertz, sottolinea il loro potenziale impatto per l'implementazione di dispositivi optoelettronici o di nano-antenne riconfigurabili a seguito di eccitazione ottica ed integrabili in circuiti. D'altra parte, l'osservato ruolo della fase ottica combinato con la coerenza del grado di libertà elettronico suggerisce la possibilità di controllare la dinamica di una transizione di fase, dallo stato isolante ad uno metastabile, su una scala di tempo più veloce di quella ottenuta mediante un esperimento pompa-sonda tradizionale con potenziale impatto sullo sviluppo di nuovi dispositivi basati su isolanti di Mott. Il corredo teorico presentato costituisce un'efficace strategia per identificare le condizioni ottimali in cui eseguire l'esperimento a partire dalle caratteristiche dell'apparato e del materiale in analisi. Più in generale, oltre al caso degli ossidi a base di vanadio (vanadati), l'approccio sperimentale e teorico fornisce utili spunti verso lo sviluppo di nuovi protocolli che coinvolgono un controllo coerente ottico di una transizione di fase, il quale può essere esteso anche ad altri materiali caratterizzati da elettroni altamente correlati come le manganiti (ossidi a base di manganese), la cui transizione fotoindotta è stata recentemente al centro di grande interesse [Fiebig et al., 2000, Ogasawara et al., 2001, Ogasawara et al., 2002].



# List of Abbreviations

<b>AFI</b>	Antiferromagnetic Insulator
<b>AFM</b>	Antiferromagnetic
<b>AFO</b>	Antiferro-Orbital
<b>BBO</b>	Barium Borate
<b>BF</b>	Band Filling
<b>BGR</b>	Bandgap Renormalization
<b>CB</b>	Conduction Band
<b>ED</b>	Electric Dipole
<b>FE</b>	Field Enhancement
<b>FWHM</b>	Full Width at Half Maximum
<b>FM</b>	Ferromagnetic
<b>FO</b>	Ferro-Orbital
<b>FT</b>	Fourier-Transform
<b>IMT</b>	Insulator-to-Metal Transition
<b>IR</b>	Infa-Red
<b>ITRPP</b>	Interferometric Time-Resolved Pump-Probe
<b>MD</b>	Magnetic Dipole
<b>MMGM</b>	Modified Maxwell-Garnett Mie
<b>MQ</b>	Magnetic Quadrupole
<b>NP</b>	Nanoparticle
<b>PM</b>	Paramagnetic Metal
<b>TL</b>	Transform-Limited
<b>TWINS</b>	Translating-Wedge-based Identical Pulses eNcoding System
<b>UV</b>	Ultraviolet
<b>VB</b>	Valence Band
<b>VIS</b>	Visible



# List of Symbols

## Fundamental Constants

$\varepsilon_0$	vacuum permittivity	$8.854\,188 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
$k_B$	Boltzmann constant	$11\,604.51 \text{ K} \cdot \text{eV}^{-1}$
$\hbar$	Planck constant	$0.658\,211\,9 \text{ eV} \cdot \text{fs}$
$c$	speed of light in vacuum	$2.997\,925 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
$\mathcal{N}_a$	Avogadro constant	$6.022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

## Latin Letters

$A$	absorptance
$\mathcal{A}$	area
$a_z$	electric Mie coefficient of order $z$
$a_1$	electric Mie coefficient of first order
$b_z$	magnetic Mie coefficient of order $z$
$C_{\text{abs}}$	absorption cross-section of the single nanoparticle
$C_{\text{ext}}$	extinction cross-section of the single nanoparticle
$C_{\text{sca}}$	scattering cross-section of the single nanoparticle
$\tilde{C}$	scaling factor from effective medium to inclusion
$\mathbf{D}$	electric displacement vector
$d$	material thickness
$dw/w$	relative width variation
$E$	electric field
$\mathbf{E}$	electric field vector
$\mathcal{E}$	temporal envelope of the electric field
$E_A$	absorbed energy
$E_b$	binding energy
$E_c$	energy level in the conduction band
$E_g$	bandgap energy

$E_g^0$	energy gap at equilibrium
$E_v$	energy level in the valence band
$E_x$	electric field component along $\hat{\mathbf{x}}$ -axis
$E_y$	electric field component along $\hat{\mathbf{y}}$ -axis
$E_z$	electric field component along $\hat{\mathbf{z}}$ -axis
$\bar{E}_1$	pump energy position
$E_3$	detection energy
$E_{F_c}^*$	effective Fermi level in the conduction band
$E_{F_v}^*$	effective Fermi level in the valence band
$\mathcal{E}_0$	electric field amplitude
$F$	incident fluence
$F_M$	metallic filling factor <i>or</i> metallic fraction
$F_0$	incident fluence at zero pump-pump delay
$\mathcal{F}$	diameter distribution function
$F_A$	absorbed fluence
$f_c$	Fermi-Dirac population in the conduction band
$f_v$	Fermi-Dirac population in the valence band
$f_{vol}$	volume filling fraction
$\mathcal{G}$	gaussian temporal profile of the pulse
$\mathcal{H}_0$	unperturbed Hamiltonian
$\mathcal{H}'$	interaction Hamiltonian
$\hbar\omega$	photon energy
$\hbar\omega_0$	energy distance between levels
$I$	intensity
$i$	imaginary unit
$J_H$	Hund's exchange energy
$\mathbf{k}$	wave-vector
$k_y$	wave vector component along $\hat{\mathbf{y}}$ -axis
$k_z$	wave vector component along $\hat{\mathbf{z}}$ -axis
$\mathcal{M}$	molar mass
$m$	relative refractive index
$m_e$	effective electron mass
$m_h$	effective hole mass
$m^*$	reduced effective mass
$m_0$	electron mass
$N$	number of nanoparticle
$N_e$	photo-injected free electron density
$N_h$	photo-injected free hole density
$n$	refractive index, real part
$n_{cr}$	screening critical carrier density
$n_e$	extraordinary refractive index
$n_{eq}$	equilibrium refractive index

$n_{fc}$	photo-injected free carrier density
$n_o$	ordinary refractive index
$n_{ph}$	absorbed photon density
$\langle P \rangle$	average power
$q$	profile index
$R$	reflectivity
$RR$	repetition rate
$\mathcal{R}$	material response function
$\mathcal{R}_{BF}$	material response function due to Band Filling
$\mathcal{R}_{BGR}$	material response function due to Band Gap Renormalization
$S$	spin value
$T$	transmittivity
$T$	temperature
$T_{eq}$	at-equilibrium transmittivity of the sample
$T_{out}$	out-of-equilibrium transmittivity of the sample
$T_2$	coherence time
$T^*$	effective temperature
$t_e$	propagation time of the extraordinary ray
$t_o$	propagation time of the ordinary ray
$t_1$	time delay between the two pump pulses
$t_2$	time delay between the pump and the probe
$U$	Coulomb repulsion
$V$	volume of the single nanoparticle
$v_{ge}$	group velocity of the extraordinary ray
$v_{go}$	group velocity of the ordinary ray
$w_A$	absorbed energy density
$w_{abs}$	energy absorption rate
$w_{sca}$	energy scattering rate
$X$	extinction
$X_{bck}$	background extinction
$X_{eq}^{NP}$	at-equilibrium extinction of the nanoparticle
$X_{out}^{NP}$	out-of-equilibrium extinction of the nanoparticle
$X_s^{(0)}$	center of the signal spectrum
$x$	size parameter
$\times$	doping level
$\hat{y}$	unitary vector
$z$	multipole order
$\hat{z}$	unitary vector

## Greek Letters

$\alpha$	absorption coefficient
$\alpha_{eq}$	absorption coefficient at equilibrium
$\beta$	detuning
$\Gamma$	broadening parameter
$\tilde{\gamma}$	inverse collision time of carriers
$\Delta$	energy shift
$\Delta_{CF}$	crystal field splitting
$2\Delta_{eff}$	effective charge gap
$\Delta E$	energy bandwidth, FWHM
$\Delta\lambda$	wavelength bandwidth, FWHM
$\Delta\eta$	population difference
$\Delta\eta_0$	equilibrium population difference
$\Delta\nu$	frequency bandwidth, FWHM
$\Delta\omega$	optical frequency bandwidth, FWHM
$\delta\alpha$	absorption coefficient variation
$\delta\alpha_{BF}$	absorption coefficient variation due to BF
$\delta\alpha_{BGR}$	absorption coefficient variation due to BGR
$\delta\alpha_{eff}$	absorption variation of the effective medium
$\delta\alpha_{np}$	absorption variation of the nanoparticle
$\delta\varepsilon_{np}$	photo-induced variation of the nanoparticle dielectric function
$\delta\eta$	perturbation of the order parameter
$\delta E_g^{BF}$	bandgap variation due to BF
$\delta E_g^{BGR}$	bandgap variation due to BGR
$\delta E_g^{NP}$	bandgap variation of the nanoparticle
$\delta E_g$	bandgap variation of the effective medium
$\delta F_M$	filling factor variation
$\delta R/R$	relative reflectivity variation
$\delta T/T$	relative transmittivity variation of the sample
$\delta T/T^{(NP)}$	relative transmittivity variation of the nanoparticle
$\delta X$	extinction variation
$\delta n$	refractive index (real part) variation
$\delta n_{BF}$	refractive index (real part) variation due to Band Filling mechanism
$\delta n_{BGR}$	refractive index (real part) variation due to Band Gap Renormalization mechanism
$\delta n_D$	refractive index (real part) variation due to Drude mechanism
$\delta p$	orbital polarization
$\varepsilon$	dielectric function
$\epsilon$	dielectric tensor
$\varepsilon^{(1)}$	dielectric function, real part
$\varepsilon^{(2)}$	dielectric function, imaginary part
$\varepsilon_{eff}$	dielectric function of the effective medium

$\varepsilon_m$	dielectric function of the surrounding medium
$\varepsilon_{np}$	dielectric function of the nanoparticle
$\varepsilon_{out}$	out-of-equilibrium dielectric function of the nanoparticle
$\varepsilon_s$	relative dielectric constant
$\eta$	normalized order parameter
$\Theta$	Heaviside step function
$\theta$	angle
$\lambda_0$	wavelength in vacuum
$\mu$	dipole moment
$\nu$	frequency
$\tilde{\nu}$	pseudo-frequency
$\xi_z$	Bessel function
$\hat{\rho}$	density matrix
$\rho_{ij}$	density matrix element
$\varrho$	density
$\sigma_\omega$	optical frequency bandwidth, st. deviation
$\sigma_{cov}$	average coverage density
$\sigma_\phi$	standard deviation of the diameter distribution function
$\tau$	population decay time
$\tau_{DBF}$	Band Filling decay time
$\tau_{DBG R}$	Band Gap Renormalization decay time
$\tau_{GL}$	decay time of the order parameter perturbation
$\tau_{RBF}$	Band Filling build-up time
$\tau_{RBGR}$	Band Gap Renormalization build-up time
$\tau_p$	TL pulse duration (FWHM)
$\Phi$	normalized Landau free-energy potential
$\phi$	nanoparticle diameter
$\bar{\phi}$	average nanoparticle diameter
$\psi_z$	Bessel function
$\Omega_R$	Rabi frequency
$\bar{\omega}_1$	optical carrier frequency of the electric field





# Contents

<b>Acknowledgments</b>	<b>i</b>
<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>Compendio</b>	<b>ix</b>
<b>List of Abbreviations</b>	<b>xiii</b>
<b>List of Symbols</b>	<b>xv</b>
<b>Contents</b>	<b>xxi</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>1</b>
1.1 Towards Ultrafast Manipulation of New Functionalities in Solids	1
1.2 Coupling between Light and Geometry of Nanostructured Materials	8
1.3 Coherent Control . . . . .	15
1.4 Mott Insulators and Insulator-to-Metal Transitions . . . . .	25
<b>2 Experimental Techniques and Numerical Models</b>	<b>33</b>
2.1 Pump Probe . . . . .	34
2.1.1 Overview . . . . .	34
2.1.2 Detection Systems . . . . .	35

2.2	Interferometric Time-Resolved Pump-Probe . . . . .	36
2.2.1	Coherent Multi-Dimensional Spectroscopy . . . . .	36
2.2.2	Optical Bloch Equation Model for Light-Matter Interaction	40
2.3	Translating-Wedge-Based Identical Pulses eNcoding System (TWINS) . . . . .	44
2.3.1	Working Principle . . . . .	44
2.3.2	Characteristics of TWINS . . . . .	48
2.4	Time-Resolved Experimental Setups . . . . .	52
2.4.1	Standard Pump-Probe Setup . . . . .	52
2.4.2	Interferometric (Near-Infrared)Pump-Probe Setup . . .	54
2.4.3	Interferometric Ultrafast (Visible)Pump-Probe Setup . .	55
<b>3</b>	<b>Ultrafast Response of Halide Perovskites Nanoparticles</b>	<b>57</b>
3.1	Equilibrium Properties . . . . .	58
3.1.1	Structural and Optical Properties in Bulk Material . . .	60
3.1.2	Fano Resonances in Halide Perovskites Nanoparticles . .	61
3.2	Out-of-equilibrium Properties in Bulk . . . . .	63
3.3	CsPbBr <sub>3</sub> Nanoparticle under Photo-Excitation: Results and Discussion . . . . .	65
3.3.1	Nanoparticles Deposition and Characterization . . . . .	65
3.3.2	Time-resolved Experiment . . . . .	69
3.3.3	Spectral Role of Free-Injected Carriers . . . . .	73
3.3.4	Free-Carriers Dynamics . . . . .	81
3.4	Conclusion . . . . .	83
<b>4</b>	<b>Vanadium Sesquioxide</b>	<b>85</b>
4.1	Material Properties and Equilibrium Insulator-to-Metal Transition	85
4.1.1	Phase Diagram . . . . .	85

4.1.2	Structural Properties . . . . .	87
4.1.3	Electronic Properties . . . . .	88
4.1.4	Optical Properties . . . . .	89
4.2	Photo-induced Phase Transition . . . . .	93
4.3	Metallic Phase Expansion . . . . .	96
<b>5</b>	<b>Coherent Manipulation of the Orbital Population in Vanadium Sesquioxide</b>	<b>99</b>
5.1	Coherent Manipulation of the Insulator-to-Metal Transition . .	100
5.2	Effect of Quantum Coherence on Orbital Population . . . . .	102
5.2.1	Spectral Narrowing and Frequency Pulling . . . . .	102
5.2.2	Shift Sign . . . . .	104
5.2.3	Shift Dependence on Quantum Coherence Timescale . .	106
5.2.4	Optimization of the Shift . . . . .	106
5.3	Sample Growth and Characterization . . . . .	110
5.4	Near-InfraRed Optical Transition . . . . .	112
5.4.1	Time-Resolved Spectroscopy Experiments . . . . .	113
5.4.2	Discussion . . . . .	116
5.5	Visible Optical Transition . . . . .	118
5.5.1	Time-Resolved Spectroscopy Experiments . . . . .	119
5.5.2	Temperature-dependent Coherence Time . . . . .	123
5.6	Conclusion . . . . .	127
<b>6</b>	<b>Conclusion and Outlook</b>	<b>129</b>
	<b>Appendices</b>	<b>133</b>
<b>A</b>	<b>Halide Perovskites NPs</b>	<b>135</b>
A.1	Methods . . . . .	135

A.1.1	Calculation of the Pump Photon Density . . . . .	135
A.1.2	Calculation of the volume fraction $f_{\text{vol}}$ . . . . .	136
A.2	Supplementary Figures . . . . .	137
A.2.1	Data for Additional Samples . . . . .	137
A.2.2	Pump-probe Data on Longer Timescale . . . . .	138
A.3	Models of the Dynamics . . . . .	139
A.3.1	Model for the Absorption Curve . . . . .	139
A.3.2	Band Filling . . . . .	139
A.3.3	Calculation of the Convolution . . . . .	140
A.4	Modes Decomposition . . . . .	142
A.5	Riccati-Bessel Functions . . . . .	143
<b>B</b>	<b>GEMINI 2D</b>	<b>145</b>
B.1	The Device . . . . .	145
B.1.1	BBO Properties . . . . .	145
B.1.2	Calculation of the delay at central wavelength . . . . .	145
B.1.3	Light Propagation in Birefringent Crystals . . . . .	146
B.2	Frequency-Resolved Interference Fringes . . . . .	148
B.2.1	Fourier Transform: Definition and Properties . . . . .	148
B.2.2	Intensity at fixed delay . . . . .	148
B.2.3	Additional Pump Spectra at Different Phase Delay . . . . .	153
B.2.4	Additional Pump Spot at Different Phase Delay . . . . .	154
B.3	Calibration of GEMINI-2D . . . . .	155
<b>C</b>	<b>Vanadium Sesquioxide</b>	<b>157</b>
C.1	Optical Excitations . . . . .	157
C.1.1	Two-electron Configuration . . . . .	157
C.1.2	Three-electron Configuration . . . . .	159

C.1.3	Additional Data on Optical Transitions . . . . .	160
C.2	Stability of the ITRPP Measurement . . . . .	161
C.2.1	Additional Figures for ITRPP at 1.5 eV . . . . .	163
C.3	OBE Simulations . . . . .	164
C.3.1	Parameters . . . . .	164
C.4	ITRPP at 2.4 eV . . . . .	165
C.4.1	Temperature-dependent Shift and Relative Width Variation.	165
<b>D</b>	<b>Miscellaneous</b>	<b>171</b>
D.1	Conversions . . . . .	171
D.1.1	Unit Conversions . . . . .	171
D.1.2	Bandwidth Conversions . . . . .	171
D.2	Formula for Calculating Incident Fluence . . . . .	172
D.3	Pulse Duration and Spectral Width . . . . .	172
<b>E</b>	<b>Interferometric (Near-Infrared) Pump-Probe Setup</b>	<b>173</b>
	<b>Bibliography</b>	<b>175</b>
	<b>Curriculum Vitae</b>	<b>193</b>

