

Praseodymium and manganese doped Ca_2RuO_4 : crystals growth and physical properties

Abstract (English)

Layered ruthenates have received a great attention in condensed matter physics due to the richness of their physical properties and the related phase diagram. Ruthenate compounds show a strong interplay between electronic, structural, magnetic, and orbital degrees of freedom. One representative material for this class of systems is the Ca_2RuO_4 , a Mott insulator at room temperature and becomes an antiferromagnetic (AFM) insulator at $T_N \cong 113$ K. In Ca_2RuO_4 the delicate balance between competing microscopic interactions can be overturned by a slight external influence. Several experimental and theoretical studies have shown that the insulator-to-metal transition (IMT) in Ca_2RuO_4 is sensitive to external perturbations and can be tuned by temperature, electrical current, pressure, strain, and chemical substitution.

The present work was motivated by the expectation to clarify some open issues related to the IMT induced by different stimuli as well as the different magnetic ordering that emerges in Ca_2RuO_4 with doping. Two different routes have been explored to tune the IMT in this system, one based on chemical substitution and the other one based on current-induced transition. Regarding the chemical substitution approach, either rare earth or transition metal site doping has been used. For this study, pure Ca_2RuO_4 crystals as well as $\text{Ca}_{2-x}\text{Pr}_x\text{RuO}_4$ and $\text{Ca}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ doped crystals have been grown. The praseodymium doping of Ca_2RuO_4 offered an additional route to tune the IMT in this system. Compositional and structural studies of crystals synthesized by varying the excess of Ru in the starting melted material showed the formation of pure Pr-doped crystals using an excess of Ru of about 23%. Regarding the electronic properties, transport measurements showed a decrease in the IMT temperature in the Pr-doping samples, while V-I characteristics at different temperatures showed similar behavior to that observed in Ca_2RuO_4 , suggesting the emergence of a metastable current-induced metallic phase also in Pr-doped crystals.

Additionally, since slightly substituting Ru with a $3d$ transition metal ion induces exotic magnetic behavior below T_N , by resonant X-Ray spectroscopy (REXS) the evolution of the structural, magnetic, and orbital degrees of freedom of Mn-doped Ca_2RuO_4 has been studied. Through this substitutional doping it has found a way to control the subtle change in magnetic ordering induced without changing the symmetry of the crystal structure. REXS measurements allowed to determine the magnetic ordering under a wide range of different Mn doping.

Using angle-resolved photoemission nano-spectroscopy (with a very small light spot), the evolution of the electronic structure in Ca_2RuO_4 as the crystal is driven across the IMT by the electrical current has been explored. With this experiment it has been shown that the current-driven IMT in Ca_2RuO_4 leads to the expected increase of the in-gap spectral weight, but at the same time the Mott state appears to be largely retained.

Abstract (Italiano)

I composti perovskiti a base di rutenio hanno ricevuto una grande attenzione nella fisica della materia condensata a causa della ricchezza delle loro proprietà fisiche e del relativo diagramma di fase. Tali composti mostrano una forte interazione tra gradi di libertà elettronici, strutturali, magnetici e orbitali. Un materiale rappresentativo per questa classe di materiali è il Ca_2RuO_4 , che è un isolante di Mott a temperatura ambiente e diventa un isolante antiferromagnetico (AFM) a $T_N \cong 113$ K. Nel Ca_2RuO_4 il delicato equilibrio tra diverse interazioni microscopiche può essere modificato da una leggera perturbazione esterna. Diversi studi sperimentali e teorici hanno dimostrato che la transizione da isolante a metallo (IMT) nel Ca_2RuO_4 è sensibile alle perturbazioni esterne e può essere regolata da temperatura, corrente elettrica, pressione, deformazione e sostituzione chimica.

Il presente lavoro è stato motivato dallo scopo di chiarire alcune questioni aperte relative all'IMT indotto da diverse perturbazioni così come il diverso ordinamento magnetico che emerge nel Ca_2RuO_4 con il doping. Sono stati esplorati due diverse strade per controllare l'IMT in questo sistema, uno basato sulla sostituzione chimica e l'altro basato sulla transizione indotta dalla corrente. Per quanto riguarda l'approccio della sostituzione chimica, è stato utilizzato il drogaggio della terra rara o del metallo di transizione. Per questo studio sono stati cresciuti cristalli singoli di Ca_2RuO_4 puri e cristalli drogati con $\text{Ca}_{2-x}\text{Pr}_x\text{RuO}_4$ e $\text{Ca}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$.

Il drogaggio con Praseodimio di Ca_2RuO_4 fornisce un metodo alternativo alla modifica della IMT in tale sistema. Studi composizionali e strutturali dei cristalli cresciuti variando l'eccesso di Ru nel materiale di partenza hanno mostrato la formazione di cristalli puri drogati con Pr utilizzando un eccesso di Ru di circa il 23%. Per quanto riguarda le proprietà elettroniche, le misure di trasporto hanno mostrato una diminuzione della temperatura IMT nei campioni drogati con Pr, mentre le caratteristiche V-I a diverse temperature hanno mostrato un comportamento simile a quello osservato nel Ca_2RuO_4 puro, suggerendo l'emergere di una fase metallica indotta da corrente metastabile anche nei cristalli drogati con il Pr. Inoltre, poiché la parziale sostituzione del Ru con uno ione di metallo di transizione $3d$ induce un comportamento magnetico esotico al di sotto di T_N , è stata studiata l'evoluzione dei gradi di libertà strutturali, magnetici e orbitali del Ca_2RuO_4 drogato con Mn mediante spettroscopia a raggi X risonanti (REXS). Attraverso questo drogaggio, è stato trovato un modo per controllare il sottile cambiamento nell'ordinamento magnetico indotto senza modificare la simmetria della struttura cristallina. Le misurazioni REXS hanno permesso di determinare l'ordinamento magnetico in un'ampia gamma di differenti drogaggi di Mn.

Utilizzando la nano-spettroscopia di fotoemissione risolta in angolo (con uno spot luminoso molto piccolo), è stata esplorata l'evoluzione della struttura elettronica del Ca_2RuO_4 durante la transizione isolante-metallo indotta dalla corrente elettrica. Con questo esperimento è stato dimostrato che l'IMT indotta dalla corrente porta all'atteso aumento del peso spettrale in-gap, ma allo stesso tempo lo stato di Mott sembra essere ampiamente mantenuto.