

Abstract

The intermetallic series $\text{EuCu}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ crystallizing in the tetragonal ThCr_2Si_2 -type structure combines the antiferromagnetic (AF) compound EuCu_2Ge_2 ($T_N = 14$ K) with the homogeneous intermediate valent (IV) compound EuCu_2Si_2 . Thus, the system offers the opportunity to investigate charge fluctuations across a quantum phase transition (QPT) at $x \approx 0.7$. Such a study is of fundamental interest in view of the observation of pressure-induced superconductivity in CeCu_2Si_2 and Eu metal, where superconductivity could be mediated by critical charge fluctuations. To gain a microscopic insight into the change of the magnetic and valence state and their interplay across the QPT, we have performed systematic ^{151}Eu Mössbauer effect and x-ray diffraction measurements on $\text{EuCu}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ as a function of concentration ($0 \leq x \leq 1$) as well as external pressure at different temperatures (4.2 to 300 K). The analysis of the results shows that the collapse of AF ordering for $x > 0.5$ is associated with a simultaneous sharp increase of the valence state of Eu towards a homogeneous intermediate valence state. Both values of the Eu mean valence (ν) at/near the QCP induced by doping or external pressure are found to be enhanced ($\nu \approx 2.45$), indicating enhanced charge fluctuations. The nature of valence fluctuations at/near the QCP and its coupling to the lattice is discussed.

Kurzzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Ladungsfluktuationen bei einem Quantenphasenübergang (QPÜ) bzw. in der Nähe eines quantenkritischen Punktes (QCP) in stark korrelierten intermetallischen $4f$ -Systemen eingehend zu untersuchen. Der dabei zugrunde liegende Gedanke ist, dass eine solche Untersuchung der Ursache und Auswirkungen derartiger Ladungsfluktuationen in einem Modellsystem einen erheblichen Beitrag zum Verständnis der kürzlich beobachteten neuartigen, komplexen Grundzustände in dieser Klasse von Systemen (z.B. CeCu_2Si_2 , Eu-Metall) in der Nähe des QCP leisten kann.

Als Modellsystem für derartige Untersuchungen wurde die Serie der ternären Europium-basierten Verbindungen mit der Zusammensetzung $\text{EuCu}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ ($0 \leq x \leq 1$) gewählt, die ausnahmslos in der ThCr_2Si_2 -Struktur vorliegen. Makroskopische Messungen zeigen, dass der antiferromagnetische Grundzustand von EuCu_2Ge_2 ($T_N=14$ K) bis zu einer hohen Si-Konzentration ($x = 0.6$) stabil bleibt, dann aber bei weiterer Si-Substitution zusammenbricht ($x = 0.65$) und ein QCP bei $x \approx 0.7$ erreicht wird. Oberhalb der kritischen Konzentration (x_c) liegt ein unmagnetischer Grundzustand vor. Es zeigt sich, dass in dieser Serie beispielhaft ein Übergang des Grundzustandes vom antiferromagnetischen divalenten Europium in EuCu_2Ge_2 hin zum unmagnetischen gemischtvalenten Europium in EuCu_2Si_2 vorliegt und somit die Möglichkeit einer systematischen und exemplarischen Untersuchung eines solchen Übergangs gegeben ist.

Um einen mikroskopischen Zugang zu den Grundzustandseigenschaften des Systems – insbesondere zu dem Zusammenspiel zwischen Magnetismus und Valenz beim Übergang über einen QCP – zu erhalten, wurde die ^{151}Eu Mößbauerspektroskopie angewandt. Diese lokale Messmethode ermöglicht eine simultane Bestimmung der Valenz (über die Isomerieverschiebung S) und des magnetischen Eu-Momentes (über das magnetische Hyperfeinfeld B_{eff}) am ^{151}Eu Kernort. Dabei wurden derartige Messungen an $\text{EuCu}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ sowohl als Funktion der Si-Konzentration ($0 \leq x \leq 1$) als auch in Abhängigkeit vom äußeren Druck an zwei ausgewählten Verbindungen ($x = 0$ und $x = 0.5$) jeweils bei verschiedenen Temperaturen (4.2 – 300 K) durchgeführt.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Si-Substitution auf die magnetischen und elektronischen Eigenschaften wurde ein Zusammenbruch der magnetischen Ordnung für $x > 0.6$ festgestellt, der mit einer gleichzeitigen drastischen Änderung der mittleren Europium-Valenz hin zu einem unmagnetischen inhomogenen zwischenvalenten Zustand einhergeht. Dieser durch Dotierung getriebene magnetische Phasenübergang liegt bei einer kritischen Konzentration von $x_C \approx 0.7$, die den QCP widerspiegelt. Interessanterweise findet man einen ungewöhnlich erhöhten Valenzwert von $\nu \approx 2.5$, was für die Existenz schneller Ladungsfluktuationen am

QCP spricht. Dieser experimentelle Befund ist unseres Wissens nach die erstmalige Beobachtung dieser Art in einem stark korrelierten $4f$ -System. Das Zusammenspiel zwischen magnetischer Ordnung und Valenz für $\text{EuCu}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ wurde in einem Phasendiagramm vorgestellt.

Außerdem wurden durch temperaturabhängige Messungen der Isomeriewerschiebung und der Gitterparameter an Konzentrationen nahe dem QCP ($0.65 \leq x \leq 0.8$) weitere interessante Resultate erzielt: Zum einen findet man eine starke Kopplung zwischen Valenzfluktuationen und dem Kristallgitter, wie sich im gemeinsamen Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Isomeriewerschiebung bzw. der Eu-Valenz und der Gitterparameter deutlich zeigt. Zum anderen deutet eine genaue Analyse der Temperaturabhängigkeit der Mößbauerspektren auf die Existenz zweier energetisch nahe beieinander liegender Zwischenvalenzzustände hin.

Desweiteren wurden ^{151}Eu Hochdruck Mößbauerexperimente an den stabilen divalenten antiferromagnetisch ordnenden Verbindungen EuCu_2Ge_2 und $\text{EuCu}_2(\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2$ durchgeführt, um den Quantenphasenübergang durch Anlegen eines äußeren Druckes zu erzwingen. Die Wahl dieser beiden Verbindungen liegt in ihrer unterschiedlichen Lage bezüglich des QCP begründet. Während EuCu_2Ge_2 ein stabiles Verhalten des magnetischen Moments der Eu^{2+} ($4f$) Ionen und der Valenz bis zum höchsten erreichten Druck von 6 GPa zeigt, findet man in $\text{EuCu}_2(\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2$ bereits oberhalb von 2 GPa einen Zusammenbruch der magnetischen Ordnung, der gleichzeitig mit dem Auftreten eines inhomogenen zwischenvalenten Eu-Zustandes begleitet wird. Weiterhin wurde ein druckinduzierter QCP bei einem kritischen Druck (p_c) von 3.6 GPa gefunden. Bei der Analyse der Temperaturabhängigkeit der Mößbauerspektren am QCP beobachtet man die gleiche Signatur wie bei $\text{EuCu}_2(\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7})_2$ bei Normaldruck: auch hier kann man die Existenz zweier energetisch nahe beieinander liegender Zwischenvalenzzustände vermuten. Ebenso wurde ein ungewöhnlich erhöhter Valenzwert ($\nu = 2.45$) beobachtet, was auch hier auf die Existenz schneller Ladungsfluktuationen am QCP hindeutet. Die Beobachtung einer ähnlichen Erhöhung des Valenzwertes unabhängig vom Kontrollparameter (Dotierung bzw. äußerer Druck) lässt zweifellos auf eine starke Kopplung zwischen dem Spin- und dem Ladungsfreiheitsgrad am QCP schließen. Es wäre vorstellbar, dass eine solche Kopplung am QCP mit dem Auftreten von druckinduzierter Supraleitung in CeCu_2Si_2 und Eu-Metall in Zusammenhang steht.