

112型铁基化合物EuFeAs<sub>2</sub>的单晶生长与表征

于佳 刘通 赵康 潘伯津 穆青隔 阮彬彬 任治安

Single crystal growth and characterization of the 112-type iron-pnictide EuFeAs<sub>2</sub>

Yu Jia Liu Tong Zhao Kang Pan Bo-Jin Mu Qing-Ge Ruan Bin-Bin Ren Zhi-An

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 207403 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181393

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181393>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I20>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铁基超导 1111 体系 CaFeAsF 的单晶生长和物性研究

Single crystal growth and physical property study of 1111-type Fe-based superconducting system CaFeAsF

物理学报.2018, 67(17): 177401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181371>

压力下碱金属铁硒基超导体中的现象与物理

Phenomena and findings in pressurized alkaline iron selenide superconductors

物理学报.2015, 64(21): 217406 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217406>

铁基氟化物超导体 SrFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>AsF(x=0, 0.125) 声子特性的第一性原理计算研究

First-principles study on phonon properties of iron-based fluoride superconductors SrFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>AsF (x=0, 0.125)

物理学报.2014, 63(9): 097401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.097401>

$\beta$ 型烧绿石氧化物超导体 AOs<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (A=K, Rb) 的声子软化与超导电性

Phonon softening and superconductivity of  $\beta$ -pyrochlore oxide superconductors AOs<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (A=K, Rb)

物理学报.2012, 61(13): 137402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.137402>

专题: 铁基高温超导体发现十周年

112型铁基化合物EuFeAs<sub>2</sub>的单晶生长与表征\*于佳<sup>1)2)</sup> 刘通<sup>1)2)</sup> 赵康<sup>1)2)</sup> 潘伯津<sup>1)2)</sup> 穆青隔<sup>1)2)</sup>  
阮彬彬<sup>1)2)</sup> 任治安<sup>1)2)3)†</sup>

1)(中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

2)(中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

3)(量子物质科学协同创新中心, 北京 100190)

(2018年7月20日收到; 2018年8月10日收到修改稿)

铁基超导体中含有一类特殊的112型结构化合物, 其层状结构中含有一层锯齿形的As链构型. 本文报道了用CsCl助熔剂法生长新型铁基112型EuFeAs<sub>2</sub>母体单晶的具体方法, 以及对该单晶的结构和物性的详细表征. 通过能量色散X射线能谱扫描对单晶样品进行的化学成分分析, 以及单晶X射线衍射的结构解析, 确定该单晶样品属于EuFeAs<sub>2</sub>相, 结构精修得到EuFeAs<sub>2</sub>具有空间群为 $Imm2$  (No. 44)的正交晶体结构, 晶格常数分别是 $a = 21.285(9)$  Å,  $b = 3.9082(10)$  Å,  $c = 3.9752(9)$  Å. 通过低温电阻测量, 发现在110 K附近和46 K附近存在两个异常电阻跳变. 进一步分析表明, 110 K附近存在两个邻近的相变, 这两个相变与铁基母体材料中常见的结构相变和Fe<sup>2+</sup>的反铁磁相变相符合. 结合磁化率测量分析, 可知46 K附近的相变属于Eu<sup>2+</sup>的反铁磁相变.

关键词: EuFeAs<sub>2</sub>, 单晶生长, 结构相变, 反铁磁相变

PACS: 74.70.-b, 74.70.Xa, 74.25.-q

DOI: 10.7498/aps.67.20181393

## 1 引言

对于铜氧化物和铁基高温超导, 由于其超导现象往往发生在体系中的反铁磁序被压制之后, 同时反铁磁自旋涨落目前被部分研究者认为是高温超导电子配对的关键因素, 所以对高温超导体中反铁磁序和超导序的竞争与共存关系的研究对理解高温超导机理非常重要. 对于铁基超导体来说, 其母体材料在低温下大都是反铁磁的坏金属, 一般通过化学掺杂、载流子调制或压力调制等手段可以抑制母体材料中的反铁磁序, 进而引发超导电性. 铁基超导体发现十年以来<sup>[1]</sup>, 随着多种不同类型超导体系的发现, 展现出丰富多彩电子态相图<sup>[2]</sup>. 在不同体系铁基超导体的化学掺杂相图中, 超导序和反铁磁序的关系非常不同. 如

在122体系的AeFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (Ae = 碱土金属或Eu)中, 通过掺杂, 母体的反铁磁序被压制, 超导序产生, 但反铁磁序和超导序存在一定的共存区域<sup>[3]</sup>; 而在LaFeAs(O, F)<sup>[4]</sup>, CeFeAs(O, F)<sup>[5]</sup>中, 超导相仅在反铁磁相被完全压制后才出现, 两者不共存. 随后在2013年发现的112体系的(Ca, RE)FeAs<sub>2</sub>中<sup>[6]</sup>, 则表现出了更有趣的反铁磁序与超导序的关系: 在La掺杂的Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FeAs<sub>2</sub>中, 仅在La掺杂量 $x \geq 0.15$ 时才有稳定的相存在, 其中 $x = 0.15$ 时有最高 $T_c = 35$  K, 然后随着掺杂量增加, 超导转变温度逐渐降低, 并在 $x = 0.25$ 时超导消失. 然而Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FeAs<sub>2</sub>的反铁磁序并没有因掺杂量的增加而被压制, 反而逐渐增强, 具体表现为反铁磁温度从 $x = 0.15$ 的62 K提升到了 $x = 0.24$ 的70 K<sup>[7]</sup>. 这使得112体系成为一类非常特殊的铁基超导体,

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2016YFA0300301)、国家自然科学基金(批准号: 11474339, 11774402)和中国科学院青年创新促进会优秀会员基金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: renzhan@iphy.ac.cn

对其深入研究可能对理解高温超导的配对机理与反铁磁序的关系提供重要思路. 另一方面, 112体系的  $(Ca, RE)FeAs_2$  由  $(Ca, RE)_2As_2$  层与  $Fe_2As_2$  层堆叠而成,  $(Ca, RE)_2As_2$  层中存在一个金属性的砷平面, 角分辨光电子能谱测量和理论计算分别指出  $(Ca, RE)FeAs_2$  中的  $(Ca, RE)_2As_2$  和  $Fe_2As_2$  层之间有很强的耦合<sup>[8]</sup>. 独立存在的砷平面在铁基 10-4-8 体系  $Ca_{10}(M_4As_8)(Fe_{2-x}M_xAs_2)_5$  ( $M = Pt, Ir, Pd$ ) 和非铁基 112 体系材料如  $SmAuAs_2$  和  $LaAgAs_2$  中都有发现<sup>[9,10]</sup>, 其中在 10-4-8 体系中砷平面的 As 是 +2 价, 而在  $(Ca, RE)FeAs_2$  以及类似的  $SmAuAs_2$  和  $LaAgAs_2$  中, 砷平面由 -1 价的  $As^-$  构成. 铁基 112 材料独特的晶体结构和电子态相图引人注目, 但是在  $(Ca, RE)FeAs_2$  中只能通过 +3 价的稀土离子部分替换  $Ca^{2+}$  得到稳定的相, 母体材料  $CaFeAs_2$  和低掺杂的样品至今没有成功合成, 这使得 112 体系的电子态相图很不完整, 对于理解该体系铁基超导体中反铁磁序和超导序的关系很难进一步深入研究.

最近, Yu 等<sup>[11]</sup> 报道了新型 112 结构化合物  $EuFeAs_2$  的发现及掺杂诱发的超导电性, 为详细研究铁基 112 体系提供了新的平台. 该  $Eu_{112}$  体系可以通过固相反应法和助熔剂方法分别制备多晶和单晶样品, 并且未掺杂母体样品可以稳定存在. 本文介绍我们在  $EuFeAs_2$  单晶生长探索中的工作, 以及用助熔剂法成功生长  $EuFeAs_2$  单晶的方法, 并对  $EuFeAs_2$  母体单晶的基本性质进行了表征.

## 2 单晶生长与表征

在尝试了多种助熔剂生长方法和单晶生长条件之后, 发现  $CsCl$  是生长  $EuFeAs_2$  单晶的良好助熔剂. 实验中将单质元素与助熔剂原料按  $Eu : Fe : As : CsCl = 1 : 1 : 4 : 18$  的摩尔比例混合, 抽真空后封入石英管中(真空度  $10^{-4}$  Pa). 将样品竖直放置于箱式马弗炉内, 缓慢加热至  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , 在恒温条件下保持 300 h 后降温取出. 将助熔剂和样品混合物用蒸馏水超声清洗后可以得到大小不一的片状  $EuFeAs_2$  单晶. 实验中制备样品的操作需要在高纯氩气保护的手套箱内完成, 以防止样品的氧化, 另外  $CsCl$  助熔剂在使用前也需要加热脱水处理.

对生长的  $EuFeAs_2$  单晶, 样品表面形貌和化学成分通过 Phenom(飞纳)公司的 Phenom Pro X 台

式扫描电子显微镜 (SEM) 及能量色散 X 射线光谱仪 (EDX) 进行表征. 样品的晶体结构利用 Bruker 的 D8 VENTURE 单晶衍射仪 Mo 靶的  $K_\alpha$  射线进行表征和解析. 样品的电、热输运测量与磁化率测量分别在 Quantum Design 公司的综合物性测量系统 (PPMS) 与磁性测量系统 (MPMS) 上进行.

## 3 结果与讨论

考虑到之前已经发现的 112 型铁基超导体只有稀土掺杂的  $(Ca, RE)FeAs_2$  一种 ( $RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ )<sup>[12]</sup>, 并且该  $Ca_{112}$  化合物只有利用 +3 价稀土离子对部分二价  $Ca^{2+}$  离子掺杂替代后才能稳定成相, 非掺杂的母体材料至今无法合成. 而对于稀土元素 Eu 而言, 在不同化合物中可表现出 +2 价或者 +3 价的可变价态, 甚至在 122 型铁基  $EuFe_2As_2$  中, 通过加压和掺杂的方式都可以引起 Eu 离子的价态在 +2 价和 +3 价之间变化<sup>[13,14]</sup>. 考虑 Eu 离子的变价特性, 同时  $Eu^{2+}$  具有与  $Ca^{2+}$  相近的离子半径, 选取 Eu 作为切入点, 尝试合成 112 型  $EuFeAs_2$  新型铁基超导母体材料. 经过在各种实验条件下的多次探索, 成功得到了稳定的铁基 112 母体  $EuFeAs_2$  新相, 并且对该母体化合物的多晶成相条件和单晶生长方法都进行了优化. 在  $EuFeAs_2$  样品合成时有两点需要特别注意, 一是  $EuFeAs_2$  成相的温度窗口很窄, 仅有约  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , 反应温度稍高就会得到 122 型的  $EuFe_2As_2$  相, 这使  $EuFeAs_2$  单晶的生长不能使用铁基超导体中常用的  $FeAs$  作为助熔剂, 反应温度稍低则产物大都是二元杂相, 没有 112 相生成. 二是在单晶生长时通过加大 As 的化学配比, 使得三元相区向富 As 相移动, 可以有效减少 122 相及  $FeAs$  杂相的生成, 从而提高 112 相产量, 并使单晶分离更加容易, 提高晶体质量.

通过  $CsCl$  助熔剂法成功生长了尺寸约  $1.0\text{ mm} \times 1.0\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$  的片状单晶, 其表面呈金属光泽, 如图 1(a) 所示. 图 1(b) 展示了 SEM 下观测到的  $EuFeAs_2$  单晶的表面形貌. 单晶表面光滑, 有阶梯状的纹路, 说明单晶呈现典型的层状特性. 选取干净的平面做能量色散 X 射线谱区域扫描, 得到  $EuFeAs_2$  单晶样品中三种元素比例为  $Eu : Fe : As = 1 : 1.04 : 2.47$  (实验中经常观测到 As 比例略高, 可能源自晶体表面未除净的 As). 选取尺寸约  $100\text{ }\mu\text{m}$  的单晶做了常温下的 X 射线

单晶衍射分析, 并对 359 个独立的衍射点进行了单晶结构解析. 表 1 给出了结构精修的相关参数以及 EuFeAs<sub>2</sub> 晶体结构参数, 较小的残差因子以及接近 1 的拟合优度说明精修结果具有很高的可靠性. 精修结果确认该单晶化学配比为 EuFeAs<sub>2</sub>, 其晶体结构属于正交的 *Imm2* (No. 44) 空间群, 晶格常数  $a = 21.285(9)$  Å,  $b = 3.9082(10)$  Å,  $c = 3.9752(9)$  Å. 根据单晶结构解析得到的原子位置所画出的 EuFeAs<sub>2</sub> 晶体结构示意图如图 2 所示. 相对于 Ca112 体系 [6], 晶格沿着垂直于 Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 层的方向拓展了一倍, 与 As 链相邻的两个 Eu<sup>2+</sup> 离子层在  $a$  方向上投影重合. 与此同时, As 平面上出现了两个不同等效位置的 As: 沿  $b$  方向看分别是处于上下两列 Eu<sup>2+</sup> 离子中间的 As2 和处于上下

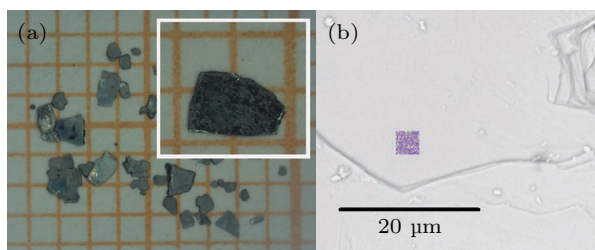


图 1 EuFeAs<sub>2</sub> 单晶样品的光学照片 (a) 与 SEM 表面形貌图 (b)  
Fig. 1. Optic image (a) and SEM image (b) of EuFeAs<sub>2</sub> single crystals.

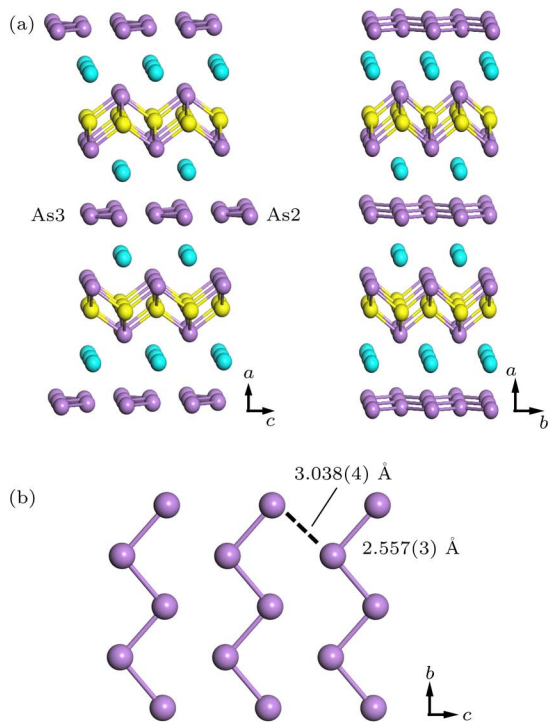


图 2 EuFeAs<sub>2</sub> 的晶格结构示意图 (a) 以及 As 平面结构示意图 (b)  
Fig. 2. Crystal structure of EuFeAs<sub>2</sub> (a) and top view of arsenic layer in EuFeAs<sub>2</sub> (b).

表 1 EuFeAs<sub>2</sub> 单晶 X 射线衍射精修结果与晶体学参数  
Table 1. Data collection and refinement statistics for the X-ray structure determination of EuFeAs<sub>2</sub> single crystal.

Data collection crystal system	Orthorhombic				
Space group	<i>Imm2</i> (No. 44)				
$a/\text{Å}$	21.285(9)				
$b/\text{Å}$	3.9082(10)				
$c/\text{Å}$	3.9752(9)				
$\alpha, \beta, \gamma/(\text{°})$	90, 90, 90				
R1	0.0325				
Completeness/%	99.5				
Redundancy	3.99				
wR2	0.0769				
Independent reflections	359				
GOOF	1.09				
Element	$x$	$y$	$z$	Occ.	$U$
Eu	0.38602(3)	1.0000	0.75155(17)	1.000	0.0072(4)
As1	0.31613(7)	0.5000	0.2521(6)	1.000	0.0071(4)
As2	0.5000	0.5000	0.6730(7)	1.000	0.0111(7)
As3	0.5000	1.0000	0.2583(11)	1.000	0.0090(5)
Fe	0.24970(10)	0.0000	0.2489(9)	1.000	0.0071(5)

左右四列 Eu<sup>2+</sup> 离子中间的 As3. As 平面上最近邻 As-As 间距为 2.557(3) Å, 次近邻 As-As 间距为 3.038(4) Å. 和 Ca112 体系相似, EuFeAs<sub>2</sub> 中独立的 As 平面也是“之”字形 As 链平铺的结构, As 链沿着  $b$  方向延伸, 沿着  $c$  方向平铺.

图 3 给出了 EuFeAs<sub>2</sub> 单晶样品在  $bc$  面内的归一化电阻随温度变化 ( $R/R_{300\text{K}}-T$ ) 的关系曲线. 从该曲线上可以看出, EuFeAs<sub>2</sub> 在整个温度区间呈现金属行为, 随着温度降低, 电阻值下降, 同时在电阻曲线上出现两个异常转变, 转变温度在 46 K 和 110 K 附近. 对电阻温度曲线数据进行求导处理, 可以进一步观察相变的特征行为, 如图 3 内插图所示. 在 110 K 的转变实际上包含两个相邻的相变, 转变温度分别为 110 K 和 98 K, 这与铁基超导体化合物中常常发生的邻近的结构相变和反铁磁相变相符合. 文献报道, 在 Ca112 的过掺杂样品 Ca<sub>0.73</sub>La<sub>0.27</sub>FeAs<sub>2</sub> 的电阻导数曲线中也观察到两个临近的电阻跳变, 通过中子散射实验、同步辐射 X 射线衍射实验以及  $\mu$  子自旋共振实验, 发现 Ca<sub>0.73</sub>La<sub>0.27</sub>FeAs<sub>2</sub> 在 58 K 时发生单斜到三斜空间群的结构相变, 而在 54 K 时发生反铁磁相变 [15]. 在铁基 1111 体系和 122 体系铁基超导体中同样

存在结构相变、反铁磁相变在邻近温度发生的行为[4,16]. 对于该Eu112体系结构相变和反铁磁相变的发生顺序需要进一步通过实验确定. 另一方面对于含有Eu<sup>2+</sup>离子的层状材料, Eu<sup>2+</sup>在低温下常发生反铁磁相变, 其相变温度一般在19—39 K之间[17–19]. 在46 K的电阻异常与Eu<sup>2+</sup>的反铁磁相变相符.

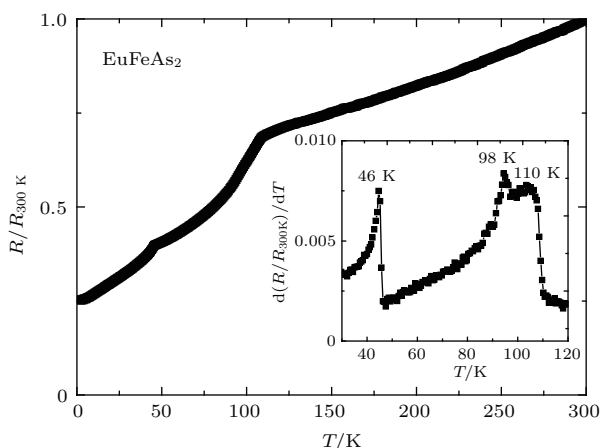


图3 EuFeAs<sub>2</sub>单晶样品bc面内归一化电阻随温度变化关系, 插图为归一化电阻的一阶导数随温度变化关系

Fig. 3. Temperature dependence of normalized electrical resistivity measured in bc plane of EuFeAs<sub>2</sub> single crystal. Insert is temperature derivative of electrical resistivity of EuFeAs<sub>2</sub> single crystal.

为了进一步分析电阻上的异常行为和体系中反铁磁相变的对应关系, 对EuFeAs<sub>2</sub>单晶进行了不同方向的直流(DC)磁化率测量. 图4(a)和图4(b)分别给出了单晶样品在10000 Oe (1 Oe = 10<sup>3</sup>/(4π) A/m)外场下, 磁场平行于bc面和垂直于bc面时磁化率随温度变化关系(χ-T)曲线. 在磁场平行于bc面时, 单晶磁化率在46 K表现出反铁磁行为; 磁场垂直于bc面时, 在反铁磁转变温度以下, 随着温度降低, 磁化率有饱和趋势. 这种在磁化率上观察到的各向异性在含有Eu<sup>2+</sup>的层状材料, 如EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>和EuCu<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>中常有报道[20]. 在EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>中, 磁场平行于Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>层时, 磁化率在低温下有反铁磁行为特征, 在垂直于Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>层时随温度降低, 磁化率有饱和的趋势[21]. 零场中子衍射实验结果表明: 在EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>中, 平行于Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>层方向, Eu<sup>2+</sup>磁矩在面内呈铁磁性排列; 而在垂直Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>层方向, Eu<sup>2+</sup>层间是反铁磁排列[22]. EuFeAs<sub>2</sub>中的Eu<sup>2+</sup>磁矩排列是否和122型EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>类似, 需要进一步的实验证实.

根据居里外斯公式  $\chi = \chi_0 + C/(T + \theta_P)$  (其中  $\chi_0$  是温度无关项,  $C$  是居里常数,  $\theta_P$  是外斯温度),

对磁场平行于bc面的数据作出1/χ-T的关系曲线, 并对高温段进行线性拟合, 结果如图5所示. 拟合得到居里常数  $C = 7.49 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Oe}^{-1}$ , 分子有效磁矩为  $\mu_{\text{eff}} = 7.7\mu_B$ , 与Eu<sup>2+</sup>离子的有效磁矩理论值7.9μ<sub>B</sub>接近, 而铁基超导体中Fe<sup>2+</sup>离子的有效磁矩量级通常小于1μ<sub>B</sub>[23]. 由于Fe<sup>2+</sup>离子的有效磁矩远小于Eu<sup>2+</sup>离子, 在磁化率数据上观察不到110 K附近Fe<sup>2+</sup>的反铁磁相变, 而45 K处的电阻和磁化率的异常是Eu<sup>2+</sup>反铁磁相变的结果.

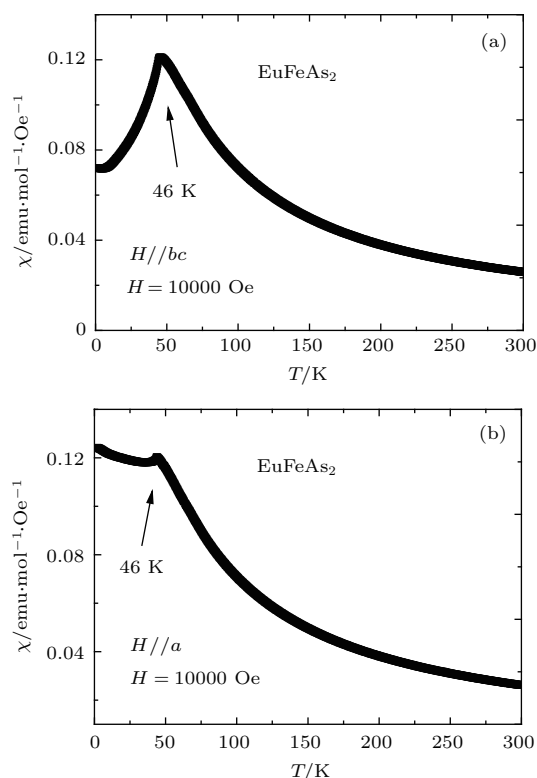


图4 10000 Oe 磁场下 EuFeAs<sub>2</sub> 单晶样品磁化率随温度变化关系曲线 (a) 磁场平行于 bc 面; (b) 磁场平行于 a 方向

Fig. 4. Temperature dependence of the magnetic susceptibility for EuFeAs<sub>2</sub> measured under  $H = 10000 \text{ Oe}$ : (a) Magnetic field parallel to bc plane; (b) magnetic field parallel to a axis.

对于目前发现的两种112型铁基体系Ca112和Eu112, 在(Ca, RE)FeAs<sub>2</sub>里, 层间阳离子都是由+2价的Ca<sup>2+</sup>和+3价的稀土离子配合才能得到稳定的相, 而低掺杂或未掺杂的母体CaFeAs<sub>2</sub>都不稳定, 至今没有成功制备出来. 而对Eu112相, 目前可以制备出稳定的未掺杂母体化合物和稀土元素掺杂的超导体, 但在高浓度掺杂情况下的单晶质量仍然较差. 由于Eu元素本身存在+2价和+3价两个化学价态, Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>层间阳离子的价态是不是112体系中化学相稳定存在的因素是一个值得继续探索的问题. 同时对该Eu112体系的完

整载流子掺杂电子态相图的绘制是下一步的重点研究工作。

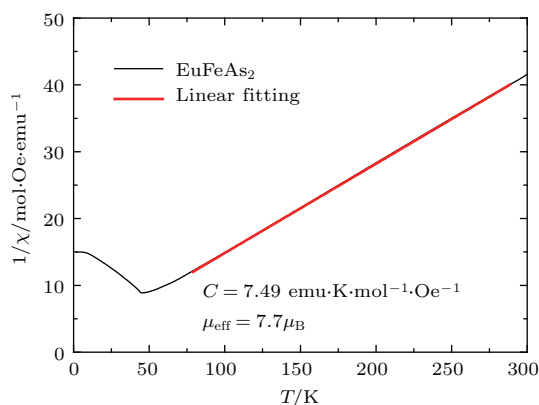


图5 磁场平行于bc面时EuFeAs<sub>2</sub>单晶样品磁化率倒数与温度的关系曲线(黑色),及顺磁区域线性拟合曲线(红色)

Fig. 5. Inverse susceptibility versus temperature of EuFeAs<sub>2</sub> for magnetic field parallel to bc plane (black line), and the linear fit to the Currie-Weiss law in the paramagnetic region (red line).

## 4 结 论

用CsCl助熔剂方法,成功生长了新型铁基112型化合物EuFeAs<sub>2</sub>的单晶样品.通过电阻率和磁化率的测量,发现EuFeAs<sub>2</sub>在低温下存在三种可能的相变,包括体系的结构相变以及Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>层和Eu<sup>2+</sup>层的反铁磁相变. EuFeAs<sub>2</sub>的成功合成为研究铁基112体系独特的结构和电子态相图提供了新的平台,对该体系进一步的载流子掺杂研究和高质量单晶的生长将会有助于深入理解超导与磁有序之间的共存和相互竞争关系.

## 参考文献

- [1] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296
- [2] Chen X, Dai P, Feng D, Xiang T, Zhang F C 2014 *Natl. Sci. Rev.* **1** 371
- [3] Chen H, Ren Y, Qiu Y, Bao W, Liu R H, Wu G, Wu T, Xie Y L, Wang X F, Huang Q, Chen X H 2009 *EPL* **85** 17006
- [4] Luetkens H, Klauss H H, Kraken M, Litterst F J, Dellmann T, Klingeler R, Hess C, Khasanov R, Amato A, Baines C, Kosmala M, Schumann O J, Braden M, Hamann-Borrero J, Leps N, Kondrat A, Behr G, Werner J, Buchner B 2009 *Nat. Mater.* **8** 305
- [5] Zhao J, Huang Q, de la Cruz C, Li S, Lynn J W, Chen Y, Green M A, Chen G F, Li G, Li Z, Luo J L, Wang N L, Dai P 2008 *Nat. Mater.* **7** 953
- [6] Yakita H, Ogino H, Okada T, Yamamoto A, Kishio K, Tohei T, Ikuhara Y, Gotoh Y, Fujihisa H, Kataoka K, Eisaki H, Shimoyama J 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 846
- [7] Kawasaki S, Mabuchi T, Maeda S, Adachi T, Mizukami T, Kudo K, Nohara M, Zheng G Q 2015 *Phys. Rev. B* **92** 180508
- [8] Li M Y, Liu Z T, Zhou W, Yang H F, Shen D W, Li W, Jiang J, Niu X H, Xie B P, Sun Y, Fan C C, Yao Q, Liu J S, Shi Z X, Xie X M 2015 *Phys. Rev. B* **91** 045112
- [9] Rutzinger D, Bartsch C, Doerr M, Rosner H, Neu V, Doert T, Ruck M 2010 *J. Solid State Chem.* **183** 510
- [10] Ni N, Allred J M, Chan B C, Cava R J 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **108** E1019
- [11] Yu J, Liu T, Pan B J, Ruan B B, Wang X C, Mu Q G, Zhao K, Chen G F, Ren Z A 2017 *Sci. Bull.* **62** 218
- [12] Yakita H, Ogino H, Sala A, Okada T, Yamamoto A, Kishio K, Iyo A, Eisaki H, Shimoyama J 2015 *Physica C* **518** 14
- [13] Sun L, Guo J, Chen G, Chen X, Dong X, Lu W, Zhang C, Jiang Z, Zou Y, Zhang S, Huang Y, Wu Q, Dai X, Li Y, Liu J, Zhao Z 2010 *Phys. Rev. B* **82** 134509
- [14] Matsubayashi K, Munakata K, Isobe M, Katayama N, Ohgushi K, Ueda Y, Kawamura N, Mizumaki M, Ishimatsu N, Hedo M, Umehara I, Uwatoko Y 2011 *Phys. Rev. B* **84** 024502
- [15] Jiang S, Liu C, Cao H B, Birol T, Allred J M, Tian W, Liu L, Cho K, Krogstad M J, Ma J, Taddei K M, Tanatar M A, Hoesch M, Prozorov R, Rosenkranz S, Uemura Y J, Kotliar G, Ni N 2016 *Phys. Rev. B* **93** 054522
- [16] Koo J, Park J, Kook Cho S, Duk Kim K, Park S Y, Hee Jeong Y, Jun Park Y, Yeong Koo T, Hong K P, Lee C H, Kim J Y, Cho B K, Bong Lee K, Kim H J 2010 *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** 114708
- [17] Ren Z, Zhu Z, Jiang S, Xu X, Tao Q, Wang C, Feng C, Cao G, Xu Z A 2008 *Phys. Rev. B* **78** 052501
- [18] Feng C, Ren Z, Xu S, Jiang S, Xu Z A, Cao G, Nowik I, Felner I, Matsubayashi K, Uwatoko Y 2010 *Phys. Rev. B* **82** 094426
- [19] Ballinger J, Wenger L E, Vohra Y K, Sefat A S 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 07E106
- [20] Sengupta K, Alzamora M, Fontes M B, Sampathkumaran E V, Ramos S M, Hering E N, Saitovitch E M B, Paulose P L, Ranganathan R, Doert T, Jemietio J P F 2012 *J. Phys. Condens. Matter* **24** 096004
- [21] Guguchia Z, Bosma S, Weyeneth S, Shengelaya A, Puzniak R, Bukowski Z, Karpinski J, Keller H 2011 *Phys. Rev. B* **84** 144506
- [22] Xiao Y, Su Y, Meven M, Mittal R, Kumar C M N, Chatterji T, Price S, Persson J, Kumar N, Dhar S K, Thamizhavel A, Brueckel T 2009 *Phys. Rev. B* **80** 174424
- [23] McGuire M A, Christianson A D, Sefat A S, Sales B C, Lumsden M D, Jin R, Payzant E A, Mandrus D, Luan Y, Keppens V, Varadarajan V, Brill J W, Hermann R P, Sougrati M T, Grandjean F, Long G J 2008 *Phys. Rev. B* **78** 094517

SPECIAL TOPIC — Tenth anniversary of the discovery of iron-based high temperature superconductors

# Single crystal growth and characterization of the 112-type iron-pnictide $\text{EuFeAs}_2$ \*

Yu Jia<sup>1)2)</sup> Liu Tong<sup>1)2)</sup> Zhao Kang<sup>1)2)</sup> Pan Bo-Jin<sup>1)2)</sup> Mu Qing-Ge<sup>1)2)</sup>  
Ruan Bin-Bin<sup>1)2)</sup> Ren Zhi-An<sup>1)2)3)†</sup>

1) (Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

2) (School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3) (Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100190, China)

( Received 20 July 2018; revised manuscript received 10 August 2018 )

## Abstract

The 112-type  $(\text{Ca}, RE)\text{FeAs}_2$  ( $RE = \text{rare earth}$ ) superconductors are very special among the iron-based superconductors for their particular crystal structures with arsenic chain configuration and attractive electronic phase diagram with the coexistence of superconductivity and antiferromagnetism upon carrier doping, while the chemical phases are absent for the low doping level or undoped parent compound. Here we report the single crystal growth method and physical characterizations for the newly discovered Eu 112 type parent compound  $\text{EuFeAs}_2$ . The single crystal of  $\text{EuFeAs}_2$  is grown by high temperature solution method through using  $\text{CsCl}$  as the flux under the constant temperature of  $800^\circ\text{C}$  with the molar ratio of the starting materials  $\text{Eu} : \text{Fe} : \text{As} : \text{CsCl} = 1 : 1 : 4 : 18$ . The as-grown crystal is shiny platelike piece with a typical size of  $1\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$ , and quite stable in air. The chemical composition of  $\text{EuFeAs}_2$  crystal is confirmed by energy-dispersive X-ray spectroscopy. The single crystal X-ray diffraction analysis at room temperature indicates that  $\text{EuFeAs}_2$  crystallizes into an orthorhombic crystal structure with the space group  $Imm2$  (No. 44), and the refined lattice parameters are  $a = 21.285(9)\text{ \AA}$ ,  $b = 3.9082(10)\text{ \AA}$ ,  $c = 3.9752(9)\text{ \AA}$ , which are different from those of the Ca 112 compound, but similar to those of unique zigzag As-As chain configuration presented in the layered crystal structure. Electrical resistivity measurements show three anomalies near 110 K, 98 K, and 46 K. The former two anomalies with relatively high temperature imply that the structural and antiferromagnetic transitions are related to  $\text{Fe}^{2+}$  sublattice, which is similar to other iron-based parent compounds. The low temperature anomaly at 46 K is attributed to the antiferromagnetic transition of  $\text{Eu}^{2+}$  sublattice, which is also confirmed by the corresponding transition observed in the direct current magnetic susceptibility measurement. The magnetic susceptibility of  $\text{EuFeAs}_2$  exhibits obvious anisotropy below 46 K when the magnetic field is parallel or perpendicular to the  $bc$  plane, while the exact orientation of the  $\text{Eu}^{2+}$  moment needs further studying. The discovery of  $\text{EuFeAs}_2$  provides a new platform for further studying the unique crystal structure and electronic state phase diagrams in the 112-type iron-based superconducting family, and may shed new light on the correlations between superconductivity and magnetism.

**Keywords:**  $\text{EuFeAs}_2$ , single crystal growth, structural transition, antiferromagnetic transition

**PACS:** 74.70.-b, 74.70.Xa, 74.25.-q

**DOI:** 10.7498/aps.67.20181393

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2016YFA0300301), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11474339, 11774402), and the Youth Innovation Promotion Association of the Chinese Academy of Sciences.

† Corresponding author. E-mail: renzhian@iphy.ac.cn