

铁基超导衍生体系 CaCo_2As_2 的磁结构*齐泽宁¹⁾ 袁望¹⁾ 冯尔玺²⁾³⁾ 曹慧波⁴⁾ 鲁兴业^{1)†}

1) (北京师范大学物理与天文学院, 高等量子研究中心, 北京 100875, 中国)

2) (散裂中子源科学中心, 东莞 523803, 中国)

3) (中国科学院高能物理研究所, 北京 100049, 中国)

4) (美国橡树岭国家实验室, 田纳西 37831, 美国)

CaCo_2As_2 是铁基超导“122”体系的钴基衍生物, 其低温磁基态与塌缩四方结构、费米能级附近的 Co 3d 电子态以及 Co 缺位密切相关。本文以 CaCo_2As_2 单晶为研究对象, 结合电输运、磁性测量和单晶中子衍射实验, 系统研究其晶体结构和低温磁基态。实验结果表明, 该样品表现出金属性输运特征, 并在低温下发生反铁磁相变; 磁化率和等温磁化曲线显示出明显的磁各向异性, 说明其磁有序具有显著的单轴特征。单晶中子衍射结果进一步表明, 样品保持 ThCr_2Si_2 型塌缩四方结构, 并存在一定程度的 Co 缺位。低温磁衍射结果直接确认了 CaCo_2As_2 的 A 型反铁磁结构, 即 Co 磁矩在层内铁磁排列、相邻层间反铁磁排列, 且磁矩主要沿 c 轴方向取向。进一步的变温中子衍射结果表明, 该磁有序的相变奈尔温度为 $T_N \approx 36$ K。与已有报道相比, 本文样品具有更高的 Co 缺位浓度、较低的 T_N 和类似的有序磁矩大小, 支持了先前对 CaCo_2As_2 体系中较低的磁相变温度可能与 Co 缺位对磁相互作用的削弱有关的认识。本研究为理解 CaCo_2As_2 中塌缩四方结构、Co 缺位与巡游磁性之间的耦合关系提供了实验依据。

关键词: CaCo_2As_2 , 磁结构, A 型反铁磁, 中子衍射

PACS: 75.25.-j, 61.05.fm, 75.50.Ee, 75.30.Gw

1 引言

铁基超导体是继铜氧化物之后发现的又一类高温超导材料。2006 年 LaOFeP 中超导电性的发现首先表明含铁层状化合物可以具有超导基态^[1]; 随后, $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ 中发现 $T_c = 26$ K 的超导电性^[2], 高压调控、稀土元素替换和化学压力又迅速将转变温度提高到 40 K 以上^[3-5]。几乎同时, 超导电性也在“122”体系 $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 、“111”体系 LiFeAs 以及“11”体系 FeSe 等不同结构家族中相继被发现^[6-8], 从而确立了铁基超导体作为一大类非常规超导材料的地位。

这些发现的重要意义不仅在于超导转变温度

的提升, 更在于其展现出了与铜氧化物截然不同的母体基态及相图演化规律。铜氧化物母体多为莫特绝缘体, 而铁基超导体母体通常表现为具有多轨道特征金属或半金属。在多数铁基母体中, 低温下条纹型反铁磁序的出现往往伴随着晶格对称性破缺(即电子向列相); 通过化学掺杂或施加外部压力可有效压制这些长程有序态, 超导相则通常在磁性受到抑制后的临界区域附近涌现^[9]。因此, 在铁基超导及其相关体系中, 超导性、磁性、晶格结构以及费米面附近的低能多轨道电子态之间存在着强烈的多自由度耦合。在铁基超导的众多结构家族中, “122”型 $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 体系因其晶体结构相对简单、易于生长高质量大尺寸单晶而

* 国家自然科学基金(批准号: 12174029, 11922402)资助的课题。本研究使用了由橡树岭国家实验室(Oak Ridge National Laboratory)运营的美国能源部科学办公室用户设施——高通量同位素反应堆(High Flux Isotope Reactor)的研究资源。实验仪器为 HB-3A, 实验申请书号为 IPTS-7104.1。

† 通信作者。E-mail: luxy@bnu.edu.cn

受到广泛关注。该类材料具有 ThCr_2Si_2 型体心四方结构，其母体在低温下发生四方-正交结构相变，并伴随自旋密度波 (SDW) 反铁磁序的建立；通过引入空穴、电子或等价元素掺杂，可有效抑制反铁磁序，进而诱导出超导态^[6,10,11]。此外， CaFe_2As_2 等“122”体系在静水压或化学压力作用下还会发生晶格塌缩，进入塌缩四方相 (collapsed tetragonal phase)，这反映了体系中层间 As-As 键合、晶格参数与磁性之间存在着极强的相互作用^[12]。上述特征使得“122”体系成为探究结构演化、磁性竞争以及多轨道巡游电子行为的理想物理平台。

作为 AFe_2As_2 的同构衍生体系， ACo_2As_2 虽通常不具备超导电性，但完整保留了 ThCr_2Si_2 型晶体结构及由过渡金属 3d 轨道主导的低能电子态，从而为对比分析铁基母体与钴基巡游磁体间的物理差异提供了理想参照。在此类钴基砷化物中，过渡金属层内的电子填充度、层间 As-As 键长以及结构塌缩演化，会共同调制费米能级附近的态密度与磁交换相互作用，进而稳定出铁磁、反铁磁乃至更为复杂的磁性基态^[13]。因此，针对 ACo_2As_2 体系的研究，不仅有助于厘清“122”结构中磁性由铁基向钴基演化的物理图像，亦能为探究巡游磁性及晶格结构间的耦合效应提供关键的补充视角。

在钴基“122”家族中， CaCo_2As_2 尤其具有代表性。该材料在常压下即处于塌缩四方相 (collapsed tetragonal, cT)，层间 As-As 键长显著缩短，并在低温下形成反铁磁长程有序^[14-17]。这种特有的结构塌缩显著改变了 Co 3d 与 As 4p 轨道的杂化程度，进而调制了费米面附近的电子态分布以及层内、层间的磁交换相互作用。早期的电输运与磁化测量表明， CaCo_2As_2 在 $T_N \approx 70-76$ K 处发生反铁磁转变，并在外加磁场 $H \parallel c$ 时表现出自旋翻转 (spin-flop) 转变，这暗示了其内部存在层内铁磁耦合、层间反铁磁耦合的 A 型反铁磁结构^[14,15]。随后，单晶中子衍射实验对该 A 型反铁磁基态给予了直接确认^[16]。

现有研究表明， CaCo_2As_2 的磁性具有显著的巡游电子特征，且对体系的实际化学计量比极为敏感。磁化率、比热、电输运及角分辨光电子能谱 (ARPES) 等实验手段证实，该体系属于金属性反铁磁体，其费米面附近的低能电子态主要源于 Co 3d 轨道的贡献，且有序磁矩仅约为 $0.3 \mu_B/\text{Co}$ ^[17]。理论计算进一步从电子结构层面揭示了其磁性起源：Co 缺位引入的无序效应^[18]、靠近范霍夫奇

点 (Van Hove singularity) 引起的低能铁磁自旋涨落增强及其相关的 Co 3d_{x²-y²} 轨道强电子关联效应^[19]，以及费米能级附近较高的态密度^[20]，均是稳定其低温磁有序的关键物理因素。此外，光谱学研究观察到体系的低能光电导谱包含相干的 Drude 响应，印证了其优良的金属性特征^[21,22]。拉曼散射实验亦探测到与 Co 缺位相关的局域振动模，并发现声子模在磁相变温度附近出现明显反常，表明 Co 缺位、晶格振动与磁有序之间存在着显著的耦合效应^[23]。针对过渡金属位点的化学掺杂或本征缺位均被证实会明显压制该 A 型反铁磁序^[24-26]。综上所述， CaCo_2As_2 的低温磁性基态与晶格结构、低能电子态及 Co 缺位浓度紧密纠缠。尽管现有文献已基本确立了该体系在低温下的 A 型反铁磁结构，但不同批次生长的单晶样品在相变温度 T_N 、有序磁矩大小以及 Co 缺位程度等方面仍表现出不可忽视的差异。因此，为了进一步建立该体系中 Co 缺位程度、低温磁结构、有序磁矩以及 T_N 之间更精确的物理图像并服务于后续的研究，针对本工作所用具体单晶样品，利用中子衍射手段直接确定这些参数仍是十分必要的。

本文以 CaCo_2As_2 单晶为研究对象，综合利用电输运、磁化测量与单晶中子衍射实验手段，对其晶体结构与低温磁结构进行了精确解析。具体研究按如下逻辑展开：首先，通过电输运与磁性性质表征，确认了样品的金属性、磁各向异性及反铁磁相变温度；随后，利用 45 K 的单晶中子衍射实验数据，提取了体系在顺磁态下的晶体结构参数；在此基础上，系统对比了 4 K 与 45 K 的衍射图谱，筛选出低温下新涌现的磁布拉格衍射峰 (magnetic Bragg peaks)，进而标定了磁传播矢量、Co 离子的磁矩取向以及允许的磁空间群，并通过结构精修最终确立了其真实的磁结构；最后，借助变温中子衍射实验对该反铁磁相变的奈尔温度进行了独立验证。本研究结果为深入理解 CaCo_2As_2 体系中塌缩四方结构、Co 缺位、低能电子态与 A 型反铁磁长程有序之间的微观物理关联提供了坚实的实验依据。

2 实验与分析方法

本研究使用的 CaCo_2As_2 单晶采用 CoAs 自熔剂法 (self-flux) 生长获得^[14]。单晶中子衍射实验在美国橡树岭国家实验室的 HFIR 中子源的 HB-3A

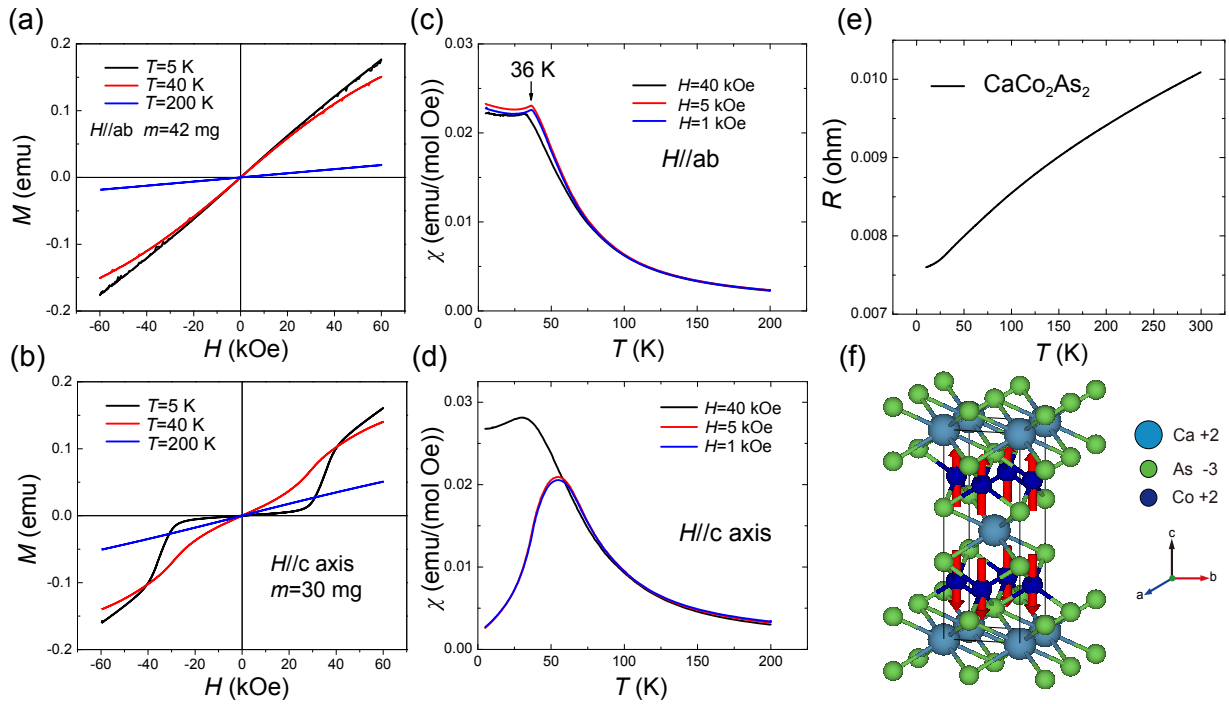


图 1 CaCo_2As_2 单晶样品的电运输、磁性表征与磁结构示意图。(a) 和 (b) 分别为 $H \parallel ab$ 和 $H \parallel c$ 时不同温度下的等温磁化曲线。(c) 和 (d) 分别为 $H \parallel ab$ 和 $H \parallel c$ 时不同磁场下的温度依赖磁化率曲线。(e) 电阻 R 随温度 T 的变化。(f) A 型反铁磁结构示意图, Co 磁矩沿 c 轴取向, 在 ab 面内铁磁排列, 沿 c 轴反铁磁排列。

Fig. 1. Transport, magnetic characterization, and magnetic structure of the CaCo_2As_2 single crystal. (a) and (b) Isothermal magnetization curves for $H \parallel ab$ and $H \parallel c$, respectively. (c) and (d) Temperature-dependent magnetic susceptibility under different magnetic fields for $H \parallel ab$ and $H \parallel c$, respectively. (e) Temperature dependence of the resistance R . (f) Schematic illustration of the A-type antiferromagnetic structure, in which the Co moments point along the c axis, with ferromagnetic alignment within the ab plane and antiferromagnetic alignment along the c axis.

四圆单晶中子衍射仪上完成, 入射中子波长设定为 $\lambda = 1.5424 \text{ \AA}$ 。为获取体系在顺磁态下的晶体结构参数, 本工作选取了高于磁相变温度的 45 K 衍射数据进行晶体结构精修; 而在磁结构解析方面, 则通过系统比对 4 K 与 45 K 的衍射图谱, 精确筛选出低温下新涌现的磁布拉格衍射峰。在数据还原过程中, 原始衍射谱采用高斯 (Gaussian) 峰型函数叠加线性背景进行拟合, 以提取各衍射峰的积分强度及相应的标准偏差, 随后按测量时间进行归一化, 并辅以洛伦兹 (Lorentz) 因子修正。晶体与磁结构精修均采用 FullProf Suite 软件包完成, 其中晶体结构精修以空间群为 $I4/mmm$ 的 ThCr_2Si_2 型结构作为初始构型。体系的磁传播矢量基于磁衍射峰在倒易空间中的位置, 并结合 K-search 程序的输出结果进行标定; 候选磁空间群则通过毕尔巴鄂

晶体学服务器 (Bilbao Crystallographic Server) 的 MAXMAGN 程序进行群论枚举与对称性分析。

3 结果与讨论

3.1 电运输与磁性表征

电运输与磁学性质的测量结果表明, CaCo_2As_2 单晶在整个测量温区内均保持良好的金属性, 并在低温下进入具备显著单轴特征的反铁磁态。从电输运行为来看, 样品的电阻 $R(T)$ 随温度的降低呈现单调递减趋势, 由 300 K 时的约 $1.0 \times 10^{-2} \Omega$ 降至 10 K 下的约 $7.5 \times 10^{-3} \Omega$, 证实了其金属性特征 [图1(e)]。值得关注的是, 在由磁化率确定的反铁磁相变温度 T_N 附近, $R(T)$ 曲线并未显现出明

显的反常突变。这表明低温磁有序的建立对载流子散射过程的扰动较小，即体系中巡游电子与磁有序态之间的耦合强度显著弱于典型的铁基超导体化合物^[14]。

直流磁化率的变温曲线进一步揭示了该体系在低温下强烈的磁各向异性。当外加磁场平行于 ab 面 ($H \parallel ab$) 时, $\chi_{ab}(T)$ 在进入反铁磁相后随温度的变化较为平缓, 并在约 36 K 处出现一处微弱的相变拐点 [图1(c)]; 相比之下, 当磁场平行于 c 轴 ($H \parallel c$) 时, $\chi_c(T)$ 对外场极为敏感: 低场条件下的低温磁化率被大幅压低, 而在高场下 T_N 附近的相变特征则呈现出明显的展宽效应 [图1(d)]。这种显著的各向异性响应有力地说明, 该低温反铁磁态并非各向同性, 而是具有强烈的单轴特征, 提示其磁矩的易磁化方向 (easy-axis) 极可能平行于 c 轴。

等温磁化曲线 $M(H)$ 的测试结果对上述物理图像给予了直接印证。在 $H \parallel ab$ 配置下, $M(H)$ 曲线在最高测试磁场范围内均维持着良好的线性响应 [图1(a)]; 然而在 $H \parallel c$ 构型下, 5 K 的等温磁化曲线在 30–40 kOe 磁场区间发生急剧的非线性突变 [图1(b)]。随着温度的升高, 该非线性突变特征在 40 K 时显著减弱, 并最终在 200 K 的顺磁态下完全消失。综合变温磁化率与等温磁化数据可以推断: 该单晶样品的低温磁基态为以 c 轴为易磁化方向的反铁磁序; 而 $H \parallel c$ 构型下 $M(H)$ 曲线的台阶式异常, 则对应于外磁场诱导的自旋翻转 (spin-flop) 相变行为。

3.2 CaCo_2As_2 的晶体结构

顺磁态下的晶体 (核) 结构是我们确定低温磁结构的参照系, 我们利用 45 K (位于 T_N 以上) 温度下的单晶中子衍射数据来确定晶体结构。以 ThCr_2Si_2 型 I4/mmm 结构作为精修的初始模型, 得到 CaCo_2As_2 的晶体结构参数。精修得到的原子位置、晶格参数和精修指标见表1。可靠性因子 R_F^* 定义为

$$R_F = 100 \frac{\sum_n |G_{\text{obs},n} - (\sum_k G_{\text{calc},k}^2)^{1/2}|}{\sum_n G_{\text{obs},n}} \quad (1)$$

其中 G 为结构因子模量, n 遍历观测积分强度, k 遍历贡献到同一观测的反射。该模型的实验积分强度与计算积分强度基本沿 $F_{\text{obs}}^2 = F_{\text{calc}}^2$ 分布, 表明 I4/mmm 空间群能够较好地描述 45 K 下的晶

表 1 45 K 顺磁态下 CaCo_2As_2 单晶中子衍射精修得到的原子、晶格和精修参数

Table 1. Refined atomic, lattice, and refinement parameters of the CaCo_2As_2 single crystal from neutron diffraction at 45 K.

原子	Wyckoff 位置	x	y	z	占位率
Ca1	2a	0	0	0	100%
Co1	4d	0	0.5	0.25	88.8(1.6)%
As1	4e	0	0	0.36652(26)	100%

晶格和精修参数	
a (Å)	3.989
b (Å)	3.989
c (Å)	10.330
c/a	2.5896
$d_{\text{As-As}}$ (Å)	2.7577
R_F^* (%)	2.97

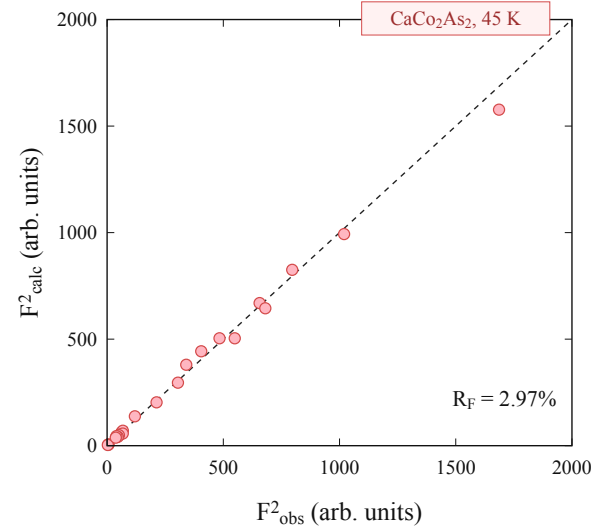


图 2 45 K 单晶中子衍射晶体结构精修质量。实验积分强度 F_{obs}^2 与计算积分强度 F_{calc}^2 相比较, 图中给出了可靠性因子 R_F 。

Fig. 2. Quality of the nuclear structural refinement based on the single-crystal neutron diffraction data at 45 K. The observed integrated intensities F_{obs}^2 are compared with the calculated intensities F_{calc}^2 , and the reliability factor R_F is shown.

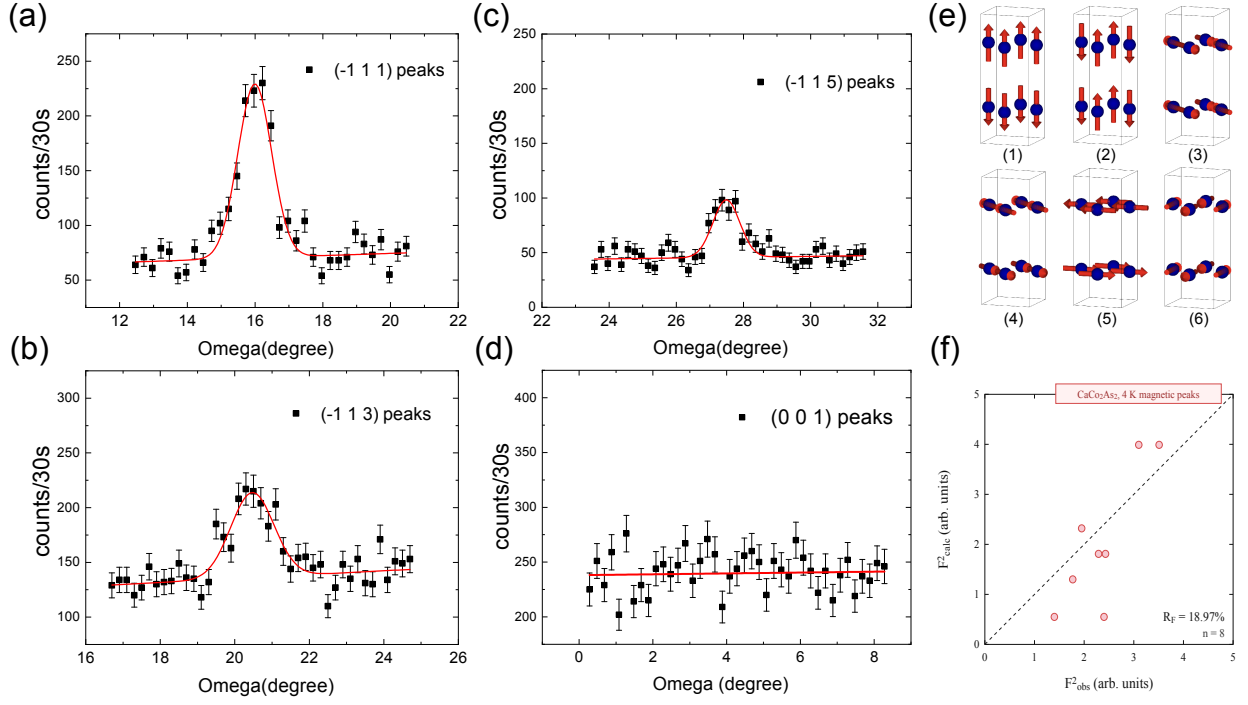


图 3 CaCo_2As_2 单晶的低温磁衍射峰、候选磁结构模型与磁结构精修结果。(a)–(c) 4 K 下代表性磁衍射峰 (-111) 、 (-113) 和 (-115) 的 ω 扫描，红线为高斯峰与线性背景的拟合结果。(d) 4 K 下 (001) 位置的 ω 扫描，未观察到可分辨磁衍射峰。(e) MAXMAGN 给出的 6 种候选磁空间群模型：(1) $P14/nnc$ ；(2) $P14_2/mnm$ ；(3) C_{Amca} ；(4) C_{Amcm} ；(5) $P1mmn$ ；(6) $P1nnm$ 。(f) $P14/nnc$ 模型下 8 个磁衍射峰的实验积分强度 F_{obs}^2 与计算强度 F_{calc}^2 的比较。

Fig. 3. Low-temperature magnetic reflections, candidate magnetic structure models, and magnetic refinement results for the CaCo_2As_2 single crystal. (a)–(c) Representative ω scans through the (-111) , (-113) , and (-115) magnetic reflections at 4 K; red lines are fits using a Gaussian peak plus a linear background. (d) ω scan through the (001) position at 4 K, showing no resolvable magnetic reflection. (e) Six candidate magnetic space-group models obtained from MAXMAGN: (1) $P14/nnc$; (2) $P14_2/mnm$; (3) C_{Amca} ; (4) C_{Amcm} ; (5) $P1mmn$; (6) $P1nnm$. (f) Comparison between the observed integrated intensities F_{obs}^2 and calculated intensities F_{calc}^2 of eight magnetic reflections in the $P14/nnc$ model.

体结构，见图2。结构参数还给出了两个与体系磁性相关的信息：首先是 $c/a = 2.5896$ 且 As–As 层间距离 $d_{\text{As–As}} = 2.7577 \text{ \AA}$ ，与 CaCo_2As_2 塌缩四方相的已知结构特征一致^[16,17]；其次是 Co 的占位率为 88.8(1.6)%，对应实际化学计量比为 $\text{CaCo}_{1.78(3)}\text{As}_2$ 。考虑到 Co 缺位会削弱 CaCo_2As_2 体系的磁有序^[23,26]，这一结构特征可能是本样品 T_N 较低的重要原因。

3.3 CaCo_2As_2 的磁结构

4 K 下的低温中子衍射出现一组新增的磁散射。相对于 45 K 下的顺磁态，4 K 数据出现了 8

个额外的衍射峰： (111) 、 (113) 、 (115) 、 (-111) 、 (-113) 、 (-115) 、 (201) 和 (203) 。这些峰在体心四方结构中属于禁戒位置，且只在低温磁有序中出现，因而对应了磁散射；其中代表性的扫描 (-111) 、 (-113) 和 (-115) 见图3(a)–(c)。与上述衍射峰不同的是， (003) 、 (005) 、 (100) 、 (210) 和 (104) 等位置在 4 K 和 45 K 具有近似相同的强度，更符合 $\lambda/2$ 污染的特征，因此不纳入磁结构精修。磁传播矢量 $\mathbf{k} = (0, 0, 1)$ 给出了低温新增磁峰的索引，满足 $(hkl)_M = (hkl)_N \pm \mathbf{k}$ ，其中 $(hkl)_N$ 和 $(hkl)_M$ 分别表示结构峰和磁峰位置， \mathbf{k} 的结果由 K-search 程序得到。 $\mathbf{k} = (0, 0, 1)$ 意味着 Co 磁矩在 ab 面内铁磁排列、沿 c 轴反铁磁排列，这是 A 型反铁磁结

构的基本特征。

磁矩方向则由磁散射的选择定则确定。中子磁散射只受垂直于散射矢量 \mathbf{Q} 的磁矩分量的贡献；对 (001) 反射而言，若 Co 磁矩具有明显的 ab 面内分量，则应该能观察到相应磁峰。然而 4 K 下 (001) 扫描未出现可分辨的磁衍射峰，见图3(d)，确定了 Co 的磁矩取向沿 c 轴。这一结果与图1(b) 和 (d) 中 $H \parallel c$ 方向更强的磁化强度相吻合。

基于传播矢量和晶体结构的结果，我们可以枚举出允许的磁结构模型。我们在图3(e) 中列举了全部允许 Co 磁矩存在的磁构型，其中只有 $P14_2/mnm$ 和 $P14/nnc$ 满足 Co 磁矩沿 c 轴取向的条件，因而需要由磁结构精修进行对比的是这两个磁空间群。

磁结构精修进一步把磁空间群确定为 $P14/nnc$ 。表2列出了用于精修的 8 个磁衍射峰的实验积分强度、强度的标准差以及两种候选磁空间群模型的计算强度。 $P14_2/mnm$ 模型对所有观测磁峰给出的计算强度 F_{calc}^2 均为 0，对应 $R_F\text{-satellites} = 100\%$ ，因而不能描述实验数据。具体地分析这一空间群下的磁结构因子，晶胞中的四个 Co 离子分别位于 $\mathbf{r}_1 = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ ， $\mathbf{r}_2 = (0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4})$ ， $\mathbf{r}_3 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4})$ 和 $\mathbf{r}_4 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4})$ 。 $P14_2/mnm$ 模型要求 $\mathbf{m}_1 = \mathbf{m}_4 = +m\hat{z}$ ， $\mathbf{m}_2 = \mathbf{m}_3 = -m\hat{z}$ 。因而磁结构因子满足

$$\begin{aligned} F_{(hkl)} &\propto e^{2\pi i(k/2+1/4)} + e^{2\pi i(k/2+3/4)} \\ &\quad - e^{2\pi i(h/2+1/4)} - e^{2\pi i(h/2+3/4)} \\ &= e^{i\pi l/2} [1 - (-1)^l] \\ &\quad \times [(-1)^k - (-1)^h] \end{aligned} \quad (2)$$

可见 $P14_2/mnm$ 模型只允许 l 为奇数且 h 、 k 奇偶性相反时存在磁散射强度。表2中的 8 个磁峰的 h 、 k 奇偶相同，因而 $P14_2/mnm$ 模型在上述磁衍射峰位置因受到对称性约束而发生系统消光， $F_{\text{calc}}^2 = 0$ 。同理可以得到 $P14/nnc$ 模型只允许 l 为奇数且 h 、 k 奇偶相同的磁散射，这与实验观测的结果一致。 $P14/nnc$ 模型能够近似再现出实验磁峰强度的分布，观测强度与计算强度的比较见图3(f)。受限于可观测磁峰数量，该模型的精修可靠性因子为 $R_F = 18.97\%$ ，最终得到的 Co 磁矩为 $0.311(15)\mu_B$ 。由此可以确定，该样品的低温磁基态为 $P14/nnc$ 磁空间群所描述的 A 型反铁磁结构：Co 磁矩沿 c 轴取向，同一 Co 层内平行排列，相邻 Co 层间反平行排列，其空间排列示意图1(f)。该

表 2 4 K 下 CaCo_2As_2 单晶中 8 个磁衍射峰的实验强度、实验误差和两种候选磁空间群模型的计算强度

Table 2. Observed intensities, experimental uncertainties, and calculated intensities of eight magnetic reflections in the CaCo_2As_2 single crystal at 4 K for two candidate magnetic space-group models.

hkl	F_{obs}^2	$\sigma(F_{\text{obs}}^2)$	$P14/nnc$ F_{calc}^2	$P14_2/mnm$ F_{calc}^2
(111)	3.10	0.18	3.99	0.00
(113)	2.29	0.13	1.81	0.00
(115)	2.40	0.18	0.55	0.00
(-111)	3.51	0.29	3.99	0.00
(-113)	2.43	0.30	1.81	0.00
(-115)	1.40	0.18	0.55	0.00
(201)	1.95	0.20	2.33	0.00
(203)	1.77	0.12	1.30	0.00

结果与此前报道的 Co 缺位程度不同的样品的磁结构一致 [16]。

3.4 Co 缺位对体系磁性质的影响

磁衍射峰的温度演化可作为磁有序的序参量，磁峰强度消失的温度直接对应奈尔温度。本实验观测到，(111) 磁衍射峰的积分强度随温度升高呈现出逐渐减弱的演化趋势，并在约 36 K 处降至背景水平 [图4]。这一特征温度与前述直流磁化率曲线中出现的相变异常位置高度吻合，从而在微观尺度上确证了该样品的反铁磁相变温度 $T_N \approx 36$ K。

与现有文献中关于 CaCo_2As_2 体系的报道相比，本工作所测样品的 T_N 发生显著向低温偏移，这一现象极可能与晶格中较高浓度的 Co 缺位 (Co deficiency) 密切相关。先前研究已明确指出，该体系的低温磁有序态对 Co 位点的实际化学计量比极为敏感 [23,26]。依据中子结构精修结果，本样品的 Co 缺位率高达约 11.2(1.6)%，显著超出已知文献报道中的单晶缺位水平 [16]；与此同时，其 T_N 不仅远低于多数采用 CoAs 自熔剂法生长样品的 70–76 K，亦低于利用 Sn 助熔剂法生长样品的 52(1) K [14–16]。图4插图汇总了已有文献与本工作中 $\text{CaCo}_{2-x}\text{As}_2$ 的 Co 缺位浓度 x 与 T_N 的对应关系。Zhang 等人报道的名义满占位样品 CaCo_2As_2 ($x = 0$) 具有约 80 K 的反铁磁转变温度，但该点的 x 来自名义投料化学计量比，实际 Co 占位率并未通过结构精修准确测定，因此

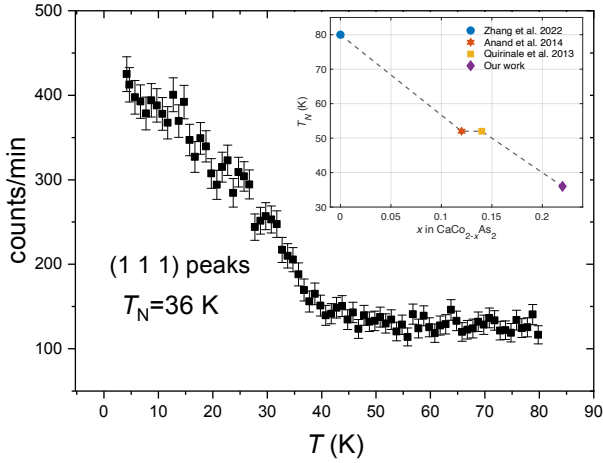


图 4 (111) 磁衍射峰强度随温度的变化。该磁衍射峰在约 36 K 处消失，对应奈尔温度 T_N 。插图给出了 Co 缺位浓度 x 与 T_N 的关系，包括 Zhang 等人 [26]、Quirinale 等人 [16]、Anand 等人 [17] 和本工作的结果。其中，Zhang 等人的数据点对应名义满占位的化学计量比 CaCo_2As_2 ($x = 0$)，实际 Co 占位率未经过结构精修准确测定。

Fig. 4. Temperature dependence of the (111) magnetic reflection intensity. The magnetic reflection disappears at about 36 K, corresponding to the Néel temperature T_N . The inset shows the relationship between the Co deficiency concentration x and T_N , including the results from Zhang et al. [26], Quirinale et al. [16], Anand et al. [17], and this work. The data point from Zhang et al. corresponds to the nominal full-occupancy stoichiometry CaCo_2As_2 ($x = 0$), whereas the actual Co occupancy was not accurately determined by structural refinement.

更适合作为近满占位极限的参考 [26]。Quirinale 等人对 Sn 助熔剂法生长的单晶利用 X 射线和中子粉末衍射得到了 Co 占位率为 93(1)%，对应化学计量比 $\text{CaCo}_{1.86(2)}\text{As}_2$ ($x \approx 0.14$)；该样品的 $T_N = 52(1)$ K，单晶中子衍射仅给出了低温有序磁矩的上限约 $0.6\mu_B/\text{Co}$ [16]。Anand 等人随后对同一化学计量比附近的 $\text{CaCo}_{1.86}\text{As}_2$ 单晶开展了结构、输运、热容、磁化和 ARPES 测量，其 XRD 精修得到约 6% 的 Co 缺位，并给出 $T_N = 52(1)$ K 以及由低温磁化数据估计的约 $0.3\mu_B/\text{Co}$ 的小有序磁矩 [17]。相比之下，本工作样品的 Co 占位率进一步降低至 88.8(1.6)%，对应 $\text{CaCo}_{1.78(3)}\text{As}_2$ ($x = 0.22(3)$)，其 T_N 降至约 36 K，中子磁结构精

修得到的有序磁矩为 $0.311(15)\mu_B/\text{Co}$ 。图 4 插图显示出 T_N 随 Co 缺位增加呈现清晰的下降趋势；而可比较结果的有序磁矩多处于约 $0.3\mu_B/\text{Co}$ 的小量级。这提示了 Co 缺位主要削弱了建立长程 A 型反铁磁序所需的 Co-Co 交换网络和磁相干温度，而没有诱导局域有序磁矩的变化。由此推断，较高浓度的本征 Co 缺位对磁性晶格造成了稀释，有效削弱了层内及层间的 Co-Co 磁交换相互作用，进而导致了体系长程反铁磁有序转变温度的大幅压制。

进一步地，Co 缺位除直接稀释磁性 Co 晶格外，还可能通过改变与塌缩四方结构相关的晶格参数和局域化学键合来间接影响磁相互作用。Zhang 等人在 $\text{CaCo}_{2-x}\text{As}_2$ 中观察到，随着 Co 缺位浓度增加，晶格 c/a 比呈现减小趋势 [26]。这表明 Co 缺位会对 cT 结构的晶格响应产生影响，从而会改变层间 As 原子的配位环境和局域电荷分布。Mao 等人的研究表明 CaCo_2As_2 中塌缩四方结构所调控的 Co 3d-As 4p 杂化与费米能级附近电子态和体系的磁性是密切相关的 [19]。以上结果提示了 Co 缺位引起的局域键合与杂化变化可能进一步调节相应的磁交换相互作用，并与磁性晶格稀释效应共同导致了 T_N 降低。

4 结 论

本文综合利用电输运、直流磁化测量以及单晶中子衍射技术，对自熔剂法生长的 CaCo_2As_2 单晶的晶体结构与低温磁基态进行了系统研究。顺磁态的中子结构精修表明，样品保持 ThCr_2Si_2 型塌缩四方结构，且表现出高达 11.2(1.6)% 的本征 Co 缺位，对应实际化学计量比为 $\text{CaCo}_{1.78(3)}\text{As}_2$ 。宏观物性表征证实，该体系在测试温区内呈现金属性，并在低温下进入具有强烈单轴各向异性 (c 轴为易磁化方向) 的反铁磁态。值得注意的是，该反铁磁相变未在电阻 $R(T)$ 曲线上引发明显反常，暗示体系中巡游载流子与磁有序态之间的耦合明显弱于典型的铁基超导体。

低温中子衍射实验进一步精确解析了其微观磁结构：确定该反铁磁基态由磁空间群 $P14/nnc$ 描述，有序磁矩约为 $0.311(15)\mu_B$ 。Co 离子的磁矩完全沿 c 轴取向，并遵循同一 Co 层内铁磁排列、相邻 Co 层间反铁磁排列的 A 型反铁磁构型。此外，变温中子衍射与磁化测量一致确认该样品的奈尔温度 $T_N \approx 36$ K。与多数文献报道中 70–76 K

的相变温度相比, 本样品 T_N 发生了大幅压制。这深刻反映出较高浓度的本征 Co 缺位对磁性晶格造成了稀释, 有效削弱了层内及层间的 Co-Co 磁交换相互作用。综上所述, 本研究不仅建立了一幅清晰的 CaCo_2As_2 低温磁结构图像, 更揭示了该体系中微观晶格参数 (塌缩四方相)、化学计量比 (过渡金属缺位) 与巡游电子磁性之间强烈的多自由度耦合效应, 为理解“122”型晶格中磁性的演化机制提供了关键的实验依据。

参考文献

- [1] Kamihara Y, Hiramatsu H, Hirano M, Kawamura R, Yanagi H, Kamiya T, Hosono H 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 10012
- [2] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296
- [3] Takahashi H, Igawa K, Arii K, Kamihara Y, Hirano M, Hosono H 2008 *Nature* **453** 376
- [4] Chen X H, Wu T, Wu G, Liu R H, Chen H, Fang D F 2008 *Nature* **453** 761
- [5] Ren Z A, Che G C, Dong X L, Yang J, Lu W, Yi W, Shen X L, Li Z C, Sun L L, Zhou F, Zhao Z X 2008 *Europhys. Lett.* **83** 17002
- [6] Rotter M, Tegel M, Johrendt D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 107006
- [7] Wang X C, Liu Q Q, Lv Y X, Gao W B, Yang L X, Yu R C, Li F Y, Jin C Q 2008 *Solid State Commun.* **148** 538
- [8] Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W, Chen T K, Huang T W, Wu P M, Lee Y C, Huang Y L, Chu Y Y, Yan D C, Wu M K 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105** 14262
- [9] Dai P C 2015 *Rev. Mod. Phys.* **87** 855
- [10] Sefat A S, Jin R Y, McGuire M A, Sales B C, Singh D J, Mandrus D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 117004
- [11] Jiang S, Xing H, Xuan G F, Wang C, Ren Z, Feng C M, Dai J H, Xu Z A, Cao G H 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 382203
- [12] Kreyssig A, Green M A, Lee Y, Samolyuk G D, Zajdel P, Lynn J W, Bud'ko S L, Torikachvili M S, Ni N, Nandi S, Leão J B, Poulton S J, Argyriou D N, Harmon B N, McQueeney R J, Canfield P C, Goldman A I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 184517
- [13] Tan X Y, Tener Z P, Shatruk M 2018 *Acc. Chem. Res.* **51** 230
- [14] Cheng B, Hu B F, Yuan R H, Dong T, Fang A F, Chen Z G, Xu G, Shi Y G, Zheng P, Luo J L, Wang N L 2012 *Phys. Rev. B* **85** 144426
- [15] Ying J J, Yan Y J, Wang A F, Xiang Z J, Cheng P, Ye G J, Chen X H 2012 *Phys. Rev. B* **85** 214414
- [16] Quirinale D G, Anand V K, Kim M G, Pandey A, Huq A, Stephens P W, Heitmann T W, Kreyssig A, McQueeney R J, Johnston D C, Goldman A I 2013 *Phys. Rev. B* **88** 174420
- [17] Anand V K, Dhaka R S, Lee Y, Harmon B N, Kaminski A, Johnston D C 2014 *Phys. Rev. B* **89** 214409
- [18] Korotin M A, Pchelkina Z V, Skorikov N A, Anisimov V I, Shorikov A O 2015 *J. Phys.: Condens. Matter* **27** 045502
- [19] Mao H C, Yin Z P 2018 *Phys. Rev. B* **98** 115128
- [20] Subires D, García-Díez M, Kar A, Lim C Y, Li V M, Yannello V, Carbone D, Gargiani P, Yilmaz T, Dai J, Tallarida M, Vescovo E, Shatruk M, Vergniory M G, Blanco-Canosa S 2025 *Phys. Rev. B* **112** 165141
- [21] Cheng B, Hu B F, Chen R Y, Xu G, Zheng P, Luo J L, Wang N L 2012 *Phys. Rev. B* **86** 134503
- [22] Zhang W, Xu B, Yang R, Liu J Y, Yang H, Qiu X G 2016 *Chin. Phys. B* **25** 057201
- [23] Ji J T, Zhang A M, Yang R, Tian Y, Jin F, Qiu X G, Zhang Q M 2016 *Chin. Phys. B* **25** 067803

- [24] Jayasekara W T, Pandey A, Kreyssig A, Sangeetha N S, Sapkota A, Kothapalli K, Anand V K, Tian W, Vaknin D, Johnston D C, McQueeney R J, Goldman A I, Ueland B G 2017 *Phys. Rev. B* **95** 064425
- [25] Pakhira S, Lee Y, Ke L Q, Smetana V, Mudring A V, Heitmann T, Vaknin D, Johnston D C 2021 *Phys. Rev. B* **104** 094420
- [26] Zhang W, Gu Z W, Zong B B, Fu Y J, Zhang K, Li Y B 2022 *Physica B* **644** 414214

录用稿件，非最终出版稿

Magnetic Structure of the Iron-Based Superconductor Derived System $\text{CaCo}_2\text{As}_2^*$

QI Zening¹⁾ YUAN Wang¹⁾ FENG Erxi²⁾³⁾ CAO Huibo⁴⁾
LU Xingye^{1)†}

1) (*Center for Advanced Quantum Studies, School of Physics and Astronomy, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)

2) (*Spallation Neutron Source Science Center, Dongguan 523803, China*)

3) (*Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

4) (*Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37831, USA*)

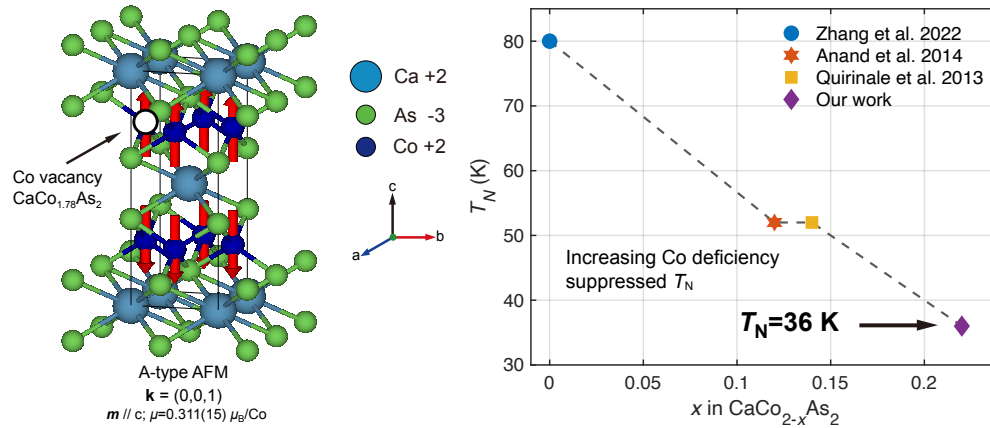
Abstract

CaCo_2As_2 , an isostructural cobalt analogue of the “122” iron arsenides, provides a useful platform for investigating the interplay among a collapsed-tetragonal lattice, itinerant Co 3d electrons, and transition-metal-site vacancies. Although its low-temperature magnetic ground state is known to be sensitive to the Co 3d states near the Fermi level and to Co deficiency, the connection between the actual Co occupancy and the magnetic ordering temperature remains to be clarified. Here we investigate the crystal structure and low-temperature magnetic order of a self-flux-grown CaCo_2As_2 single crystal using electrical transport, magnetization, and single-crystal neutron diffraction measurements. The resistance decreases monotonically on cooling, confirming metallic transport. No pronounced resistive anomaly is observed at the magnetic transition, suggesting that the onset of long-range antiferromagnetic order only weakly affects carrier scattering in this itinerant system. Magnetic susceptibility and isothermal magnetization measured for $H \parallel ab$ and $H \parallel c$ reveal pronounced uniaxial anisotropy. In particular, the low-temperature $M(H)$ curve for $H \parallel c$ exhibits a field-induced spin-flop transition, identifying the c axis as the magnetic easy axis. Single-crystal neutron diffraction at 45 K, in the paramagnetic state, confirms the ThCr_2Si_2 -type collapsed-tetragonal structure, with $a = b = 3.989 \text{ \AA}$, $c = 10.330 \text{ \AA}$, and an interlayer As–As distance of 2.7577 \AA . Refinement of the nuclear structure gives a Co occupancy of 88.8(1.6)%, corresponding to $\text{CaCo}_{1.78(3)}\text{As}_2$, indicating a relatively high concentration of Co vacancies. Upon cooling to 4 K, eight additional Bragg reflections, (111), (113), (115), (-111), (-113), (-115), (201), and (203), appear at positions forbidden by the body-centered nuclear structure. These reflections are magnetic in origin and can be indexed with the propagation vector $\mathbf{k} = (0, 0, 1)$. This magnetic propagation vector identifies an A-type antiferromagnetic structure, with ferromagnetic alignment of Co moments within each Co layer and antiferromagnetic stacking between adjacent layers. The absence of a resolvable (001) magnetic reflection further indicates that the ordered moments are oriented predominantly along the c axis. Symmetry analysis yields two candidate magnetic space groups compatible with c -axis moments. The P_14_2/mnm model is ruled out by the observed extinction conditions, whereas the P_14/nnc model accounts for the measured

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12174029, 11922402). This research used resources at the High Flux Isotope Reactor, a DOE Office of Science User Facility operated by the Oak Ridge National Laboratory. The beam time was allocated to HB-3A on proposal number IPTS-7104.1.

† Corresponding author. E-mail: luxy@bnu.edu.cn

magnetic intensities and gives an ordered moment of $0.311(15)\mu_B/\text{Co}$ at 4 K. Temperature-dependent neutron diffraction of the (111) magnetic reflection gives a Néel temperature of $T_N \approx 36$ K. Compared with previous reports, the present crystal has a higher Co-vacancy concentration, a substantially lower T_N , and a similarly small ordered moment. These results indicate that Co vacancies primarily weaken the Co–Co exchange network and suppress the ordering temperature of the itinerant A-type antiferromagnetic state, rather than substantially altering the ordered moment. Our results provide microscopic evidence for the coupled roles of collapsed-tetragonal bonding, transition-metal-site vacancies, and itinerant magnetism in CaCo_2As_2 .



Keywords: CaCo_2As_2 , Magnetic structure, A-type AFM, Neutron diffraction

录用稿件，非最终出版稿