

Supraleitung

Supraleitung und Kristallstrukturen von $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0-1$)*

Marianne Rotter, Michael Pangerl, Marcus Tegel und Dirk Johrendt*

Die Entdeckung der Eisenarsenid-Supraleiter hat der Supraleiterforschung neue Impulse gegeben. Nach den ersten Berichten über Supraleitung in $\text{LaFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ mit kritischen Temperaturen (T_c) von 26–43 K^[1,2] wurden binnen weniger Wochen Übergangstemperaturen von bis zu 55 K in $\text{SmFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ erreicht.^[3] Es ist inzwischen anerkannt, dass mit den Eisenarseniden eine weitere Klasse von Hochtemperatursupraleitern gefunden wurde,^[4] mehr als 22 Jahre nach der Entdeckung der Cuprate.^[5]

Ähnlich wie in den Cupraten entsteht die Supraleitung auch in den Eisenarseniden in zweidimensionalen, antiferromagnetisch geordneten Schichten einer Mutterverbindung. LaFeAsO kristallisiert in der tetragonalen ZrCuSiAs -Struktur,^[6] die sich aus alternierenden $(\text{LaO})^+$ - und $(\text{FeAs})^-$ -Schichten aufbaut (Abbildung 1). Supraleitung wird durch eine partielle Oxidation (Lochdotierung)^[7] oder Reduktion (Elektronendotierung) der $(\text{FeAs})^\delta$ -Schichten hervorgerufen. Besonders erfolgreich war die Elektronendotierung durch Substitution von Oxid durch Fluorid oder verringerten Sauerstoffgehalt, wohingegen nur ein Beispiel für lochdotiertes LaFeAsO bekannt ist.^[8]

Kürzlich haben wir das schon lange bekannte ternäre Eisenarsenid BaFe_2As_2 ^[9] mit ThCr_2Si_2 -Struktur als potenzielle neue Mutterverbindung vorgeschlagen.^[10] Wir gingen davon aus, dass die praktisch identischen $(\text{FeAs})^-$ -Schichten von BaFe_2As_2 und LaFeAsO mit zudem gleicher elektronischer Besetzung gemäß $\text{Ba}^{2+}[(\text{FeAs})^-]_2$ zu ähnlichen Eigenschaften führen sollten. Beide Kristallstrukturen sind in Abbildung 1 wiedergegeben. Anschließend gelang uns auch die Lochdotierung durch partiellen Austausch von Barium durch Kalium. $(\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{Fe}_2\text{As}_2$ wird supraleitend bei 38 K,^[11] womit wir eine neue Familie von Eisenarsenid-Supraleitern etablieren konnten. Innerhalb weniger Wochen folgten Berichte über Supraleitung in isotypen Verbindungen mit Strontium ($T_c \approx 37$ K),^[12,13] Calcium ($T_c \approx 20$ K)^[14] und Europium ($T_c = 32$ K).^[15] Die Verbindungen mit ThCr_2Si_2 -Struktur sind leichter phasenrein herstellbar als die LaFeAsO -Derivate und auch in Form größerer Einkristalle zugänglich. Dies dürfte ein Grund dafür sein, dass schon wenige Wochen nach der Entdeckung bereits zahlreiche Untersuchungen an diesen Systemen vorlagen.

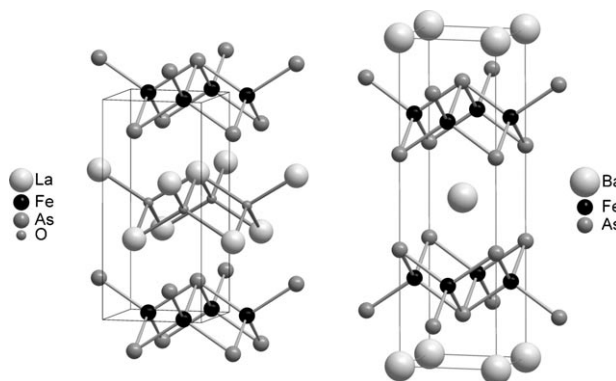


Abbildung 1. Kristallstrukturen von LaFeAsO (links) und BaFe_2As_2 (rechts).

Derzeit weisen die meisten Befunde auf einen unkonventionellen (nicht-BCS) Mechanismus der Supraleitung hin,^[16–18] allerdings ist diese Frage noch längst nicht geklärt.^[19] Ein wichtiger gemeinsamer Aspekt der LaFeAsO - und BaFe_2As_2 -Supraleiter ist eine strukturelle und magnetische Phasenumwandlung der undotierten Verbindungen bei 140–203 K.^[10,20–22] Im Zuge dieser Phasenumwandlung verzerrt sich zunächst der tetragonale ThCr_2Si_2 -Typ ($I4/mmm$) zum orthorhombischen $\beta\text{-SrRh}_2\text{As}_2$ -Typ ($Fmmm$),^[23] bevor antiferromagnetische Ordnung auftritt. Die Spinstruktur von BaFe_2As_2 konnten wir kürzlich durch Einkristall-Neutronenbeugung bestimmen.^[24]

Zunächst dachte man, dass die Phasenumwandlungen durch Dotierung, also Änderung der Elektronenzahl, unterdrückt werden müssen, bevor Supraleitung eintritt. Inzwischen ist jedoch bekannt, dass auch die undotierten AFe_2As_2 -Verbindungen ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) bei bis zu 29 K supraleitend werden, wenn die Umwandlungen durch Drücke um 40 kbar verhindert werden.^[25] Alles deutet darauf hin, dass zwar der antiferromagnetische Zustand vor dem Eintreten von Supraleitung destabilisiert werden muss, doch nicht notwendigerweise durch Dotierung. Eine zentrale Frage bleibt allerdings, inwiefern beide Zustände koexistieren können.

Die Abhängigkeiten der Kristallstrukturen und Sprungtemperaturen vom Dotierungsgrad in LaFeAsO wurden eingehend untersucht. Im Falle der elektronendotierten Verbindungen SEFeAsO_{1-x} ($\text{SE} = \text{La}–\text{Sm}$)^[26] steigt T_c mit dem Dotierungsgrad, während sich die Werte der Gitterparameter verringern. Auch für lochdotiertes $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{FeAsO}$ ^[27] wurden höhere Sprungtemperaturen mit steigender Dotierung gefunden, allerdings auch steigende Werte der Gitterparameter. Dies lässt darauf schließen, dass wohl der Dotierungsgrad für T_c entscheidend ist. Einschränkung ist zu sagen, dass der genaue Sauerstoff- oder Fluorgehalt in dotiertem LaFeAsO nicht bekannt ist und auch keine Dotierungen über

[*] M. Rotter, M. Pangerl, M. Tegel, Prof. Dr. D. Johrendt
Department Chemie und Biochemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13 (Haus D), 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-77431
E-Mail: Johrendt@lmu.de
Homepage: <http://www.cup.uni-muenchen.de/ac/johrendt/index.html>

[**] Wir danken Dr. Joachim Deisenhofer für Suszeptibilitätsmessungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt.

$x \approx 0.2$ erreicht wurden. Zudem sind die Veränderungen der Gitterparameter sehr klein und in ihrer Signifikanz oft unklar.

Solche Probleme waren für kaliumdotiertes BaFe_2As_2 nicht zu erwarten. Da auch KFe_2As_2 bekannt ist,^[28] bestanden gute Aussichten für eine lückenlose Mischbarkeit, zumal sich die Ionenradien von Ba^{2+} (1.42 Å) und K^+ (1.51 Å) nur wenig unterscheiden.^[29] Bisher haben wir nur über das Auftreten von Supraleitfähigkeit in $(\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{Fe}_2\text{As}_2$ berichtet; wie sich die Supraleitung und die Kristallstrukturen der festen Lösung $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ mit den Kaliumgehalt verändern, war bislang hingegen nicht bekannt. Hier berichten wir über die Synthese, Kristallstrukturen, Phasenumwandlungen und Supraleitung der vollständigen Mischkristallreihe $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ mit $x = 0-1$.

Die ternären Randphasen BaFe_2As_2 und KFe_2As_2 zählen zu den ThCr_2Si_2 -Verbindungen mit stärker zweidimensionalem Charakter, da hier keine As-As-Bindungen zwischen den Schichten auftreten. Trotz der etwas größeren Kaliumatome haben beide Verbindungen praktisch das gleiche Zellvolumen; allerdings sind die c/a -Verhältnisse wegen der um fast 1 Å längeren c -Achse von KFe_2As_2 deutlich verschieden – die Elementarzelle ist also entlang der c -Achse gestreckt.

Die Kristallstrukturen der Mischkristalle $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ wurden durch Rietveld-Verfeinerungen von Röntgenpulverdiagrammen bestimmt. Abbildung 2 zeigt exemplarisch eine Messung von $(\text{Ba}_{0.9}\text{K}_{0.1})\text{Fe}_2\text{As}_2$. In Abbildung 3 sind die Än-

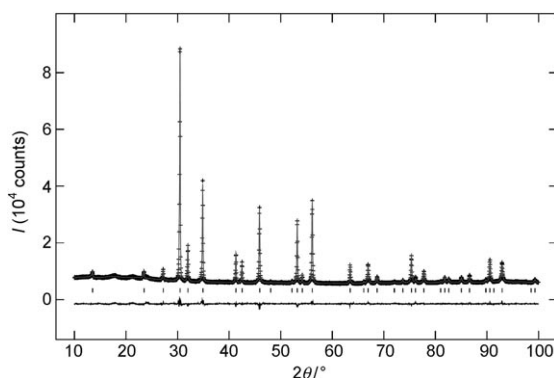


Abbildung 2. Gemessenes (+) und berechnetes (—) Röntgenpulverdiagramm von $(\text{Ba}_{0.9}\text{K}_{0.1})\text{Fe}_2\text{As}_2$ mit Reflexpositionen und Differenzprofil.

derungen der Struktur mit dem Kaliumgehalt wiedergegeben. Die Gitterparameter a und c verlaufen über den gesamten Bereich linear. Das Zellvolumen ändert sich praktisch nicht, da der deutliche Anstieg des c -Wertes vom sinkenden a -Wert fast genau kompensiert wird.^[30] Auch die Atomabstände Fe-As und Ba(K)-As verändern sich um weniger als 0.4 % und sind deswegen hier nicht gezeigt.

Außer den Gitterparametern ändern sich die Fe-Fe-Bindungslängen und die As-Fe-As-Winkel ε signifikant (5–7 %). Die Werte beider Parameter sinken linear, sodass mit steigendem Kaliumanteil die FeAs_4 -Tetraeder zunehmend entlang der c -Achse gestreckt werden und gleichzeitig die Eisenatome näher zusammenrücken. Der Tetraederwinkel ε (Einschub in Abbildung 3) erreicht den Idealwert von 109.5° gerade bei $x \approx 0.4$. Insgesamt bewirkt also die Dotierung von

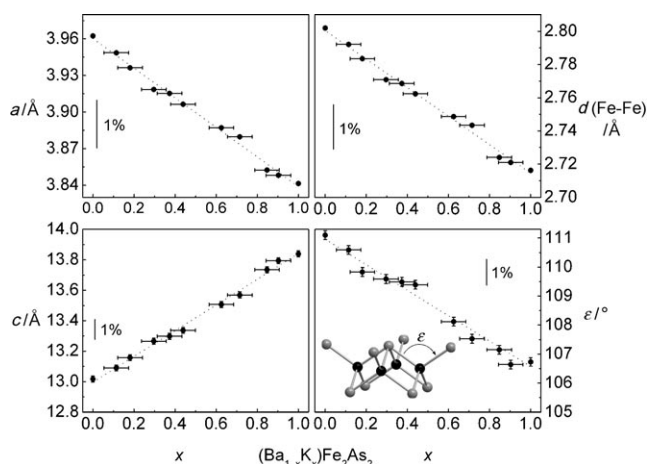


Abbildung 3. Entwicklung der Strukturparameter in $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ in Abhängigkeit von x .

$(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ bei Raumtemperatur eine Verringerung des As-Fe-As-Winkels und eine Verkürzung der Fe-Fe-Bindungen.

Die Natur der chemischen Bindung in Verbindungen mit ThCr_2Si_2 -Struktur wurde eingehend untersucht.^[31] Wir haben gezeigt, dass die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen von einer subtilen Balance zwischen verschiedenen Wechselwirkungen abhängen, insbesondere vom Wechselspiel zwischen den Metall-Ligand- (Fe-As) und den Metall-Metall-Bindungen (Fe-Fe).^[32] Im Falle von BaFe_2As_2 ist bekannt, dass die $\text{Fe-}3d_{x^2-y^2}$ -Orbitale nahe an der Fermi-Kante liegen und eine Schlüsselrolle für die elektronischen und magnetischen Eigenschaften spielen. Der Bindungswinkel ε bestimmt nun gerade die Überlappung der As-3s,p-Ligandenorbitale mit den $\text{Fe-}3d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen, sodass unsere Befunde für eine starke Kopplung zwischen strukturellen und elektronischen Freiheitsgraden sprechen, die von der Dotierung abhängt.

Umstritten ist noch, ob die strukturelle Phasenumwandlung in den Eisenarseniden vollständig unterdrückt sein muss, bevor Supraleitung auftritt. Aktuelle Befunde zu LaFeAsO bestätigen diese Annahme und belegen, dass die Strukturverzerrung genau an der Grenze zur Supraleitung verschwindet.^[33] Wir haben gezeigt, dass der Supraleiter $(\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{Fe}_2\text{As}_2$ bei tiefen Temperaturen tetragonal bleibt.^[11] Um den Existenzbereich der Strukturverzerrung näher zu untersuchen, haben wir Pulverdiagramme von $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ mit $x = 0-0.3$ zwischen 10 um 300 K aufgenommen. Abbildung 4 zeigt die Veränderungen des (110)-Reflexes der tetragonalen Struktur mit sinkender Temperatur. Aufspaltungen sind bei $x = 0$ und 0.1 klar zu erkennen, und auch bei $x = 0.2$ ist der Reflex bei 10 K stark verbreitert. Erst bei $x = 0.3$ ist praktisch keine Änderung mehr zu sehen. Die Strukturverzerrung bleibt demnach bis $x = 0.2$ bestehen, allerdings verschiebt sich die Umwandlungstemperatur (T_{tr}) von 140 auf ca. 90 K bei $x = 0.2$. Hier verläuft die Umwandlung über einen weiten Temperaturbereich. Die orthorhombische Phase (Raumgruppe $Fmmm$) existiert bei tiefen Temperaturen demnach mindestens bis $x = 0.2$ und geht erst bei höheren Dotierungen in die tetragonale Form über.

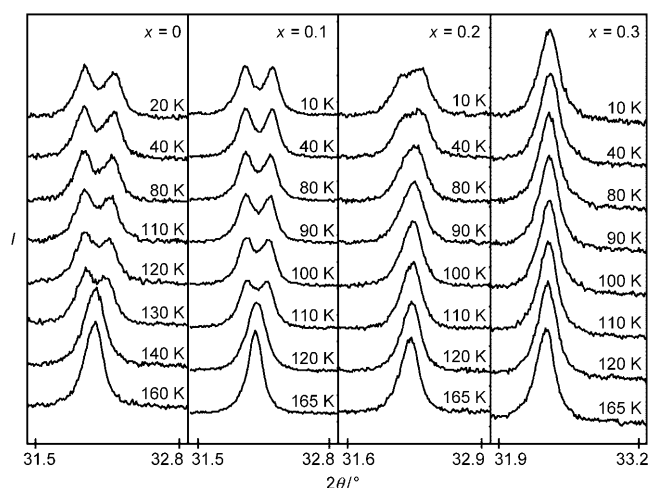


Abbildung 4. Temperaturabhängigkeit der (110)-Reflexe von $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ mit $x=0\text{--}0.3$.

Anschließend haben wir den Einfluss der Dotierung auf die Supraleitung untersucht und dazu die elektrischen Widerstände R der Proben zwischen 1.8 und 300 K mit der Vierleitermethode gemessen. Die relativen Änderungen $(R/R_{300\text{K}})$ zeigt Abbildung 5. Supraleitung tritt in allen Proben

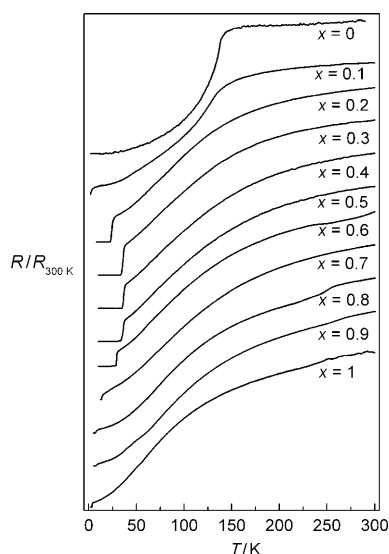


Abbildung 5. Relative elektrische Widerstände $(R/R_{300\text{K}})$ von $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$.

außer der undotierten Mutterverbindung auf, allerdings bei stark unterschiedlichen Temperaturen. BaFe_2As_2 selbst hat nur relativ schwach ausgeprägte Metalleigenschaften mit einem spezifischen Widerstand um $1\text{ m}\Omega\text{ cm}$ bei Raumtemperatur und zeigt bei der Phasenumwandlungstemperatur von 140 K eine deutliche Anomalie im Widerstand (oberste Kurve in Abbildung 5).^[10]

Diese Anomalie wird bei dem Dotierungsgrad $x=0.1$ noch nicht unterdrückt, allerdings zu tieferer Temperatur verschoben. Bei ca. 3 K ist hier der Ansatz eines supralei-

tenden Phasenüberganges erkennbar. Wir konnten den Nullwiderstand bis 1.8 K nicht erreichen, doch die Supraleitung durch magnetische Messungen bestätigen. Bei einem Dotierungsgrad von $x=0.2$ ist die Anomalie nicht mehr erkennbar. Der Verlauf ist der eines normalen Metalls bis zur Supraleitung bei 25 K. Die Übergangstemperaturen steigen schnell mit der Dotierung auf 36 K bei $x=0.3$ und erreichen das Maximum von 38 K bei $x=0.4$. Oberhalb von $x=0.5$ fällt der T_c -Wert bis auf 3.8 K in KFe_2As_2 .

Die Abbildung 6 zeigt das Phasendiagramm von $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ mit den Übergangstemperaturen zur Supraleitung (T_c) und den Temperaturen der strukturellen

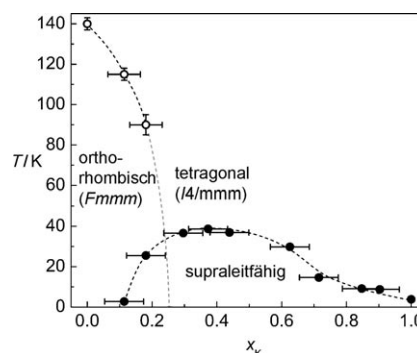


Abbildung 6. Phasendiagramm von $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ mit kritischen Temperaturen (●) und Phasenumwandlungstemperaturen (○).

Phasenumwandlungen (T_{tr}) in Abhängigkeit vom Kaliumgehalt. Supraleitung tritt bei allen Zusammensetzungen außer der Mutterverbindung selbst auf und erreicht T_c -Werte über 30 K zwischen $x=0.3$ und $x=0.6$ mit einem Maximum von 38 K um $x=0.4$. Die orthorhombische Kristallstruktur existiert bis $x=0.2$, wobei T_c hier bereits 25 K beträgt. Die Supraleitung koexistiert mit der verzerrten Struktur und damit potenziell mit dem antiferromagnetischen Zustand, der für die orthorhombische Form von BaFe_2As_2 bekannt ist.

Zusammenfassend haben wir die Auswirkungen der Kaliumdotierung auf die Kristallstrukturen, die strukturellen Phasenumwandlungen und die Supraleitung von $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ untersucht. Bei Raumtemperatur verringert ein steigender Dotierungsgrad den Bindungswinkel ε der FeAs_4 -Tetraeder und die Fe-Fe-Bindungsänge, entsprechend einer Aufweitung der Tetraederschicht entlang [001]. Dies steht im Widerspruch zu einer kürzlich publizierten Dichtefunktionalrechnung, die eine Abflachung vorhersagt.^[34] Da sich der Bindungswinkel ε direkt auf die Überlappung der As-Orbitale mit den Fe- $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen an der Fermi-Kante auswirkt, ist die Strukturänderung unmittelbar mit den elektronischen Eigenschaften der Fermi-Fläche verknüpft. Die strukturelle Phasenumwandlung von BaFe_2As_2 ($I4/mmm \rightarrow Fmmm$) bleibt bis zu einem Dotierungsgrad von 0.2 erhalten und wird zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Bei höheren Kaliumanteilen bleibt die Struktur bis 10 K tetragonal. Supraleitung tritt bereits bei $x=0.1$ auf ($T_c=3\text{ K}$) und erreicht eine maximale Übergangstemperatur von 38 K etwa bei $x=0.4$. Nur BaFe_2As_2 selbst ist nicht supraleitend oberhalb von 1.8 K. Die bei tiefen Temperaturen orthorhombi-

schen Verbindungen $(\text{Ba}_{0.9}\text{K}_{0.1})\text{Fe}_2\text{As}_2$ mit $T_c \approx 3$ K und $(\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2})\text{Fe}_2\text{As}_2$ mit $T_c \approx 25$ K belegen die Koexistenz von Supraleitung mit der strukturellen Phasenumwandlung und damit potenziell auch mit einem antiferromagnetisch geordneten Zustand. Um die grundlegende Frage nach der Koexistenz von Supraleitung, magnetischer Ordnung und struktureller Phasenumwandlung endgültig zu beantworten, sind weitere Untersuchungen zum Magnetismus der dotierten Verbindungen $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ erforderlich.

Experimentelles

Polykristalline Präparate von $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ mit $x=0-1$ wurden durch Umsetzungen stöchiometrischer Gemenge der Elemente (Reinheit > 99.9%) in Korundtiegeln bei 823–1223 K unter Argon synthetisiert. Um ein Abdampfen von Kalium zu vermeiden, wurde der Gasraum in den Kieselglasampullen durch Korundeinsätze in den Tiegeln verringert. Die Präparate fallen als schwarze, metallische Pulver an, die über längere Zeit an der Luft stabil sind. Stichproben mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie zeigten homogene Verteilungen von Barium und Kalium ($\pm 5\%$) an und bestätigten die Zusammensetzungen aus den Rietveld-Anpassungen. Röntgenpulverdiagramme wurden bei Probertemperaturen zwischen 10 und 300 K mit einem Huber G670 Imaging Plate Detector ($\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung, Ge(111)-Monochromator, Helium-Kreislaufkryostat) aufgenommen. Die Diagramme wurden mit tetragonal-raumzentrierten Elementarzellen entsprechend dem ThCr_2Si_2 -Typ ($I4/mmm$) oder mit orthorhombisch-flächenzentrierten Zellen ($Fmmm$, $a_{\text{ortho}} \approx \sqrt{2}a_{\text{tetra}} - \delta$, $b_{\text{ortho}} \approx \sqrt{2}b_{\text{tetra}} + \delta$, $c_{\text{ortho}} \approx c_{\text{tetra}}$) bei niedrigen Temperaturen indiziert. Einige Präparate enthielten kleine Mengen FeAs als Fremdphase. Die Kristallstrukturen wurden mit der Rietveld-Methode (Programm GSAS^[35]) unter Verwendung von Thompson-Cox-Hastings-Funktionen mit Asymmetrie-Korrekturen als Reflexprofile bestimmt.^[36] Elektrische Widerstände wurden mit der Vierleitermethode an kalt gepressten und bei 1123 K gesinterten Tabletten unter Verwendung eines Helium-Kreislaufkryostaten gemessen. Kontakte wurden über Golddrähte mit Silberleitlack an den Tabletten fixiert.

Eingegangen am 25. Juli 2008

Online veröffentlicht am 9. September 2008

Stichwörter: Barium · Eisenarsenide · Kalium · Phasenumwandlungen · Supraleitung

- [1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3296.
- [2] H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, *Nature* **2008**, *453*, 376.
- [3] Z.-A. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-C. Li, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou, Z.-X. Zhao, *Chin. Phys. Lett.* **2008**, *25*, 2215.
- [4] D. Johrendt, R. Pöttgen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4860; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4782.
- [5] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B* **1986**, *64*, 189.
- [6] V. Johnson, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1974**, *11*, 161.
- [7] Der Ausdruck „Dotierung“ wird in der Physik allgemein verwendet, um die Veränderung der Elektronenzahl eines Supraleiters wie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ auszudrücken. Der „Dotierungsgrad“ kann dabei beliebig groß sein und hat wenig mit der Dotierung von Halbleitern gemein, wo der Begriff seinen Ursprung hat. Da der Begriff in der Literatur über Supraleiter etabliert ist, verwenden wir ihn hier ebenfalls.
- [8] H.-H. Wen, G. Mu, L. Fang, H. Yang, X. Zhu, *Europhys. Lett.* **2008**, *82*, 17009.
- [9] M. Pfisterer, G. Nagorsen, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 703.
- [10] M. Rotter, M. Tegel, I. Schellenberg, W. Hermes, R. Pöttgen, D. Johrendt, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 020503.
- [11] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 107006.
- [12] G. F. Chen, Z. Li, G. Li, W. Z. Hu, J. Dong, X. D. Zhang, P. Zheng, N. L. Wang, J. L. Luo, *Chin. Phys. Lett.* **2008**, *25*, 3403.
- [13] K. Sasmal, B. Lv, B. Lorenz, A. Guloy, F. Chen, Y. Xue, C. W. Chu, **2008**, *101*, 107007.
- [14] G. Wu, H. Chen, T. Wu, Y. L. Xie, Y. J. Yan, R. H. Liu, X. F. Wang, J. J. Ying, X. H. Chen, **2008**, arxiv:0806.4279.
- [15] H. S. Jeevan, Z. Hossain, C. Geibel, P. Gegenwart, **2008**, arxiv:0807.2530.
- [16] H. Luetkens, H.-H. Klauss, R. Khasanov, A. Amato, R. Klingeler, I. Hellmann, N. Leps, A. Kondrat, C. Hess, A. Köhler, G. Behr, J. Werner, B. Büchner, **2008**, arxiv:0804.3115.
- [17] Y. Nakai, K. Ishida, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2008**, *77*, 073701.
- [18] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, M. H. Du, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 057003.
- [19] I. I. Mazin, M. D. Johannes, **2008**, arxiv:0807.3737.
- [20] C. de La Cruz, Q. Huang, J. W. Lynn, J. Li, W. Ratcliff II, J. L. Zarestky, H. A. Mook, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, P. Dai, *Nature* **2008**, *453*, 899.
- [21] T. Nomura, S. W. Kim, Y. Kamihara, M. Hirano, P. V. Sushko, K. Kato, M. Takata, A. L. Shluger, H. Hosono, **2008**, arXiv:0804.3569.
- [22] M. Tegel, M. Rotter, V. Weiss, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, D. Johrendt, *J. Phys. Cond. Mat.* **2008**, im Druck, arXiv:0806.4782.
- [23] A. Hellmann, A. Löhken, A. Wurth, A. Mewis, *Z. Naturforsch. B* **2007**, *62*, 155.
- [24] Y. Su, P. Link, A. Schneidewind, T. Wolf, Y. Xiao, R. Mittal, M. Rotter, D. Johrendt, T. Brueckel, M. Loewenhaupt, **2008**, arxiv:0807.1743.
- [25] P. L. Alireza, J. Gillett, Y. T. C. Ko, S. E. Sebastian, G. G. Lonzarich, **2008**, arXiv:0807.1896.
- [26] Z.-A. Ren, G.-C. Che, X.-L. Dong, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-C. Li, L.-L. Sun, F. Zhou, Z.-X. Zhao, *Europhys. Lett.* **2008**, *83*, 17002.
- [27] G. Mu, L. Fang, H. Yang, X. Zhu, P. Cheng, H.-H. Wen, **2008**, arxiv:0806.2104.
- [28] S. Rozsa, H.-U. Schuster, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 1668.
- [29] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 925.
- [30] Streng genommen durchläuft das Volumen ein Maximum bei $x=0.5$, doch die Veränderungen betragen nur etwa 0.1%.
- [31] C. Zheng, R. Hoffmann, *J. Solid State Chem.* **1988**, *72*, 58–71; C. Zheng, R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4175–4181.
- [32] D. Johrendt, C. Felser, O. Jepsen, O. K. Andersen, A. Mewis, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **1997**, *130*, 254.
- [33] H. Luetkens, H.-H. Klauss, M. Kraken, F. J. Litterst, T. Dellmann, R. Klingeler, C. Hess, R. Khasanov, A. Amato, C. Baines, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner, B. Büchner, **2008**, arxiv:0806.3533.
- [34] D. J. Singh, **2008**, arxiv:0807.2643.
- [35] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86–748, **2004**.
- [36] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, *J. Appl. Crystallogr.* **1992**, *27*, 79.