

Kompensation der Dotierung in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{1.86}\text{Co}_{0.14}\text{As}_2^{**}$

Veronika Zinth, Til Dellmann, Hans-Henning Klauss und Dirk Johrendt*

Professor Peter Klüfers zum 60. Geburtstag gewidmet

Supraleitung in Eisenpnictiden und -chalkogeniden mit kritischen Temperaturen T_c bis 55 K entsteht in Schichten aus kantenverknüpften $\text{FeX}_{4/4}$ -Tetraederschichten ($X = \text{Pnictid}$ oder Chalkogenid).^[1–5] Inzwischen ist eine Reihe supraleitender Phasen mit verschiedenen Strukturen identifiziert worden, die sich vorwiegend von *anti*- PbFCl - oder ThCr_2Si_2 -Strukturtypen ableiten.^[6] Einige dieser Verbindungen, darunter LaOFeP , LiFeAs oder FeSe ,^[7–9] sind stöchiometrische Supraleiter, andere wie LaOFeAs , BaFe_2As_2 oder NaFeAs sind zunächst antiferromagnetische Metalle.^[10–13] Diese so genannten Stammverbindungen werden supraleitend, wenn die Ladung der $(\text{FeAs})^\delta$ -Schicht durch chemische Substitutionen verändert wird. Dies wird als Elektronen- oder Lochdotierung bezeichnet. Die eigentlich aus der Halbleitertechnik stammenden Begriffe werden hier verwendet, wohlwissend dass die Konzentrationen mehr als zwei Größenordnungen höher sein können als in typischen Halbleitern.

Durch Dotierungen werden die Fermi-Flächen der metallischen Eisenarsenide geringfügig so verändert, dass Supraleitung begünstigt wird.^[14] Die genaue Natur dieses Zustandes ist zwar unklarer denn je,^[15] dennoch ist die elektronische Situation der undotierten Eisenarsenide unbestritten instabil wegen einer Verschachtelung der Fermi-Fläche, die als „Nesting“ bezeichnet wird.^[16] Dabei werden loch- und elektronartige Flächensegmente im Impulsraum durch den antiferromagnetischen Wellenvektor (π, π) zur Deckung gebracht.^[17] Solange die Nesting-Bedingung gut erfüllt ist, treten bei tiefen Temperaturen Phasenumwandlungen auf, die mit einer Strukturverzerrung und mit antiferromagnetischer Ordnung verknüpft sind. Dotierung verändert das chemische Potential derart, dass die Nesting-Bedingung weniger gut erfüllt ist, bis schließlich die Phasenumwandlungen nicht mehr auftreten. Experimente^[17,18] und theoretische Untersuchungen^[19,20] zeigen übereinstimmend, dass eine starke Interbandstreuung zwischen den Teilen der Fermi-Flächen, welche die Nesting-Bedingung noch annähernd erfüllen, eine wich-

tige Rolle für die Supraleitung spielt. Die Paarungsenergie (und damit T_c) hängen so von der durch das Nesting erhöhten Spinsuszeptibilität ab.^[21]

Die Verbindung BaFe_2As_2 mit der tetragonalen ThCr_2Si_2 -Struktur erwies sich als äußerst flexibel für Substitutionen. Lochdotierung wurde erstmals durch Substitution von Ba durch K ($\rightarrow \text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$,^[3,22]) und Elektronendotierung erstmals durch Austausch von Fe gegen Co ($\rightarrow \text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$,^[23]) realisiert. Abbildung 1 fasst beide Pha-

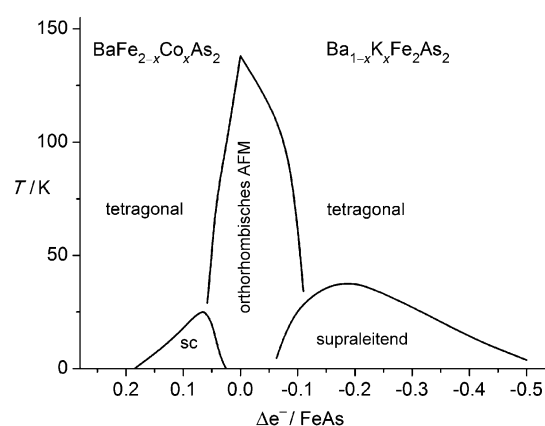


Abbildung 1. Phasendiagramm von loch- und elektronendotiertem BaFe_2As_2 ; $\Delta e^-/\text{FeAs}$ = Elektronentransfer pro FeAs. Daten aus Lit. [21] und [23]. AFM = antiferromagnetisches Metall, sc = supraleitend.

sendiagramme zusammen. Im Falle der Lochdotierung tritt Supraleitung bei etwa $-0,05 e^-/\text{FeAs}$ ein und erreicht den höchsten T_c -Wert von 38 K bei $-0,2 e^-/\text{FeAs}$. Bei Elektronendotierung wird schon bei $+0,03 e^-$ Supraleitung beobachtet; hier wird der höchste T_c -Wert von 25 K bei $+0,07 e^-/\text{FeAs}$ erreicht. Insgesamt umfasst der supraleitende Bereich bei Lochdotierung $0,45 e^-$ und bei Elektronendotierung $0,11 e^-$.

Diese Asymmetrie könnte bedeuten, dass sich überschüssige positive oder negative Ladungen unterschiedlich auf das Elektronensystem von BaFe_2As_2 auswirken; genaue Zusammenhänge sind aber noch unklar. Eine DFT-Studie der Co-dotierten Verbindungen führte zu der Vermutung, dass die zusätzlichen Elektronen am Co-Atom lokalisiert bleiben, das dann lediglich als Streuzentrum wirkt.^[25] Auch aktuelle Photoemissions-Experimente sprechen eher für eine Füllung starrer Bänder durch die Dotierung.^[26] Ein direkter Vergleich von Elektronen- und Lochdotierung bleibt jedoch problematisch, da eine Co-Substitution Unordnung in die für die Supraleitung entscheidende FeAs-Schicht einbringt, was bei Lochdotierung mit K auf der Ba-Position nicht der Fall ist.

[*] Dipl.-Chem. V. Zinth, Prof. Dr. D. Johrendt
Department Chemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13 (Haus D), 81377 München (Deutschland)
E-Mail: johrendt@lmu.de

T. Dellmann, Prof. Dr. H.-H. Klauss
Institut für Festkörperphysik
Technische Universität Dresden
Helmholtzstraße 10, 01069 Dresden (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der DFG im Rahmen des Schwerpunktprogrammes SPP1458 und der Projekte JO257/6-1 und KL1086/10-1 finanziell unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201102866> zu finden.

Substitutionen mit elektronenärmeren 3d-Metallen (Mn, Cr) führen nicht zu Supraleitung;^[27] die Elektronendotierung in $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($T_c = 22$ K) wurde zwar realisiert,^[28] allerdings lässt die Probenqualität keine zuverlässige Aussage über das Phasendiagramm zu.

Zur näheren Untersuchung der Auswirkungen von Ladungsveränderungen in den $(\text{FeAs})^{\delta-}$ -Schichten haben wir die Mischkristallreihe $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{1.86}\text{Co}_{0.14}\text{As}_2$ synthetisiert und charakterisiert. Ausgehend von der optimalen Elektronendotierung in $\text{BaFe}_{1.86}\text{Co}_{0.14}\text{As}_2$ werden die überschüssigen Elektronen durch zusätzliche Kaliumsubstitution kompensiert. Hier zeigen wir die Auswirkungen auf Kristallstruktur, Supraleitung und Magnetismus.

Die Kristallstrukturen und die Homogenität der jeweiligen Proben wurden über Rietveld-Verfeinerungen von Pulverdiffraktogrammen bestimmt (Abbildung 2). Die Kristall-

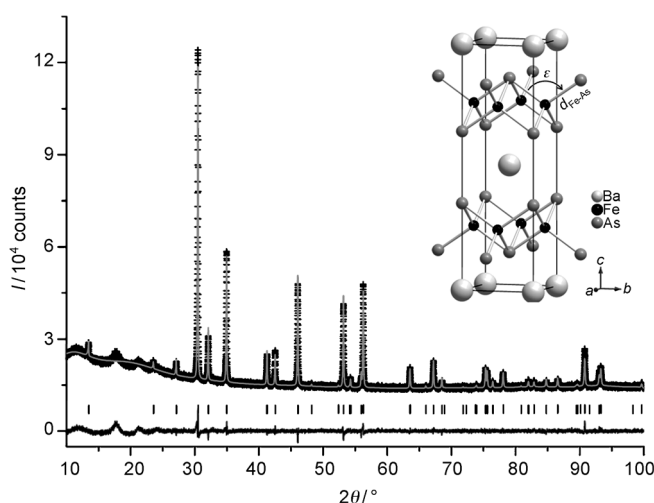


Abbildung 2. Röntgenpulverdiffraktogramm (oben, schwarz), Rietveld-Verfeinerung (oben, grau) und Differenzkurve (unten) von $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{1.86}\text{Co}_{0.14}\text{As}_2$ ($x=0.2$). Einschub: Kristallstruktur mit Fe-As-Bindungslänge $d_{\text{Fe-As}}$ und Bindungswinkel ε .

struktur ist bereits durch die Gitterparameter und die z-Koordinate von Arsen auf der 4e-Lage (0,0,z) vollständig beschrieben, womit auch die Fe-As-Bindungslänge ($d_{\text{Fe-As}}$) und der As-Fe-As-Bindungswinkel ε (Abbildung 2, Einschub) definiert sind. Die Gitterparameter a und c ändern sich für $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{1.86}\text{Co}_{0.14}\text{As}_2$ linear mit der K-Konzentration, ähnlich wie beim Cobalt-freien $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$.

In Abbildung 3 sind die normierten Strukturparameter gegen die Änderung der Elektronenzahl Δe^- pro FeAs-Schicht aufgetragen. Zum Vergleich wurden Geraden an die Literaturdaten von $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ ^[24] und $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ^[22] angepasst. Im lochdotierten Bereich ist die Übereinstimmung der Parameter annähernd perfekt. Im elektrondotierten Bereich passen die Gitterparameter jedoch nicht zu denen von $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$, sondern nehmen weiterhin zu (a) bzw. ab (c) und folgen eher der Verlängerung der Geraden aus dem lochdotierten in den elektrondotierten Bereich. Die Fe-As-Bindungslängen und der As-Fe-As-Bindungswinkel sind im elektrondotierten Bereich sehr nahe an den erwarteten

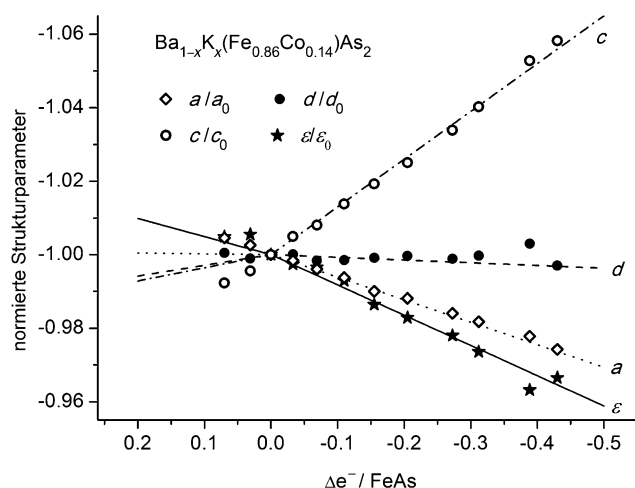


Abbildung 3. Normierte Strukturparameter (Gitterparameter, Fe-As-Bindungslänge d , As-Fe-As-Winkel ε) von $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{1.86}\text{Co}_{0.14}\text{As}_2$ gegen den Elektronentransfer pro FeAs. Die Linien sind Anpassungen an Literaturdaten von $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ ^[24] und $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ^[22].

Werten, die Änderungen sind allerdings sehr klein. Unsere Daten zeigen, dass die Kristallstruktur wohl hauptsächlich durch die Kaliumsubstitution und damit vermutlich durch die Atomgrößen verändert wird. Offenbar kann die zunehmende Ladung allein nicht die Kristallstruktur des elektrondotierten $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ für $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{1.86}\text{Co}_{0.14}\text{As}_2$ erzeugen.

BaFe_2As_2 zeigt bei etwa 140 K strukturelle und magnetische Phasenumwandlungen.^[12] Wir haben untersucht, inwiefern unsere Proben bei tiefer Temperatur diese orthorhombische Verzerrung aufweisen. Die Befunde sind in Abbildung 4 dargestellt. Im Falle von $\text{BaFe}_{1.86}\text{Co}_{0.14}\text{As}_2$ ($x=0$) ist die Phasenumwandlung vollständig unterdrückt.^[23] Mit zu-

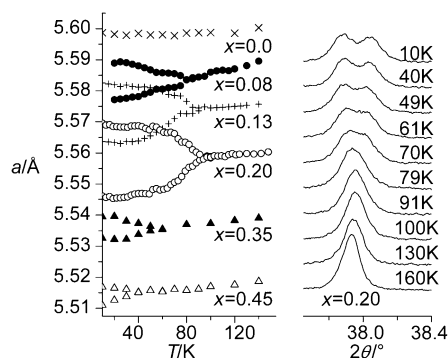


Abbildung 4. Links: Gitterparameter von $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{1.86}\text{Co}_{0.14}\text{As}_2$ bei tiefen Temperaturen; rechts: Temperaturabhängigkeit des (110)-Reflexes in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{1.86}\text{Co}_{0.14}\text{As}_2$ mit $x=0.2$.

nehmender Kompensation des Elektronenüberschusses durch die K-Dotierung tritt die Aufspaltung der Gitterparameter erneut auf. Bis zur K-Konzentration von $x=0.2$, bei der die Elektronendotierung gerade kompensiert ist, verstärkt sich der Effekt und wird gleichzeitig zu höheren Temperaturen verschoben. Bei weiterer Zunahme der Lochdotierung wird die Verzerrung wieder kleiner und verschwindet

schließlich für $x > 0.5$. Dies zeigt klar, wie entscheidend die Ladungskonzentration für die strukturelle Instabilität ist. Sobald der Ladungsausgleich und damit das Nesting der Fermi-Fläche wieder hergestellt sind, kehrt auch die Instabilität zurück. Die strukturelle Unordnung durch gleichzeitige Dotierung der Eisen- und Bariumlage scheint dagegen keinen großen Einfluss zu haben.

Die bei $x = 0.2$ wiederhergestellte strukturelle Phasenumwandlung ist verknüpft mit antiferromagnetischer Ordnung analog zu BaFe_2As_2 .^[12] Abbildung 5 zeigt ^{57}Fe -Mößbauerspektren von $\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Fe}_{1.86}\text{Co}_{0.14}\text{As}_2$. Bei tiefen Tempe-

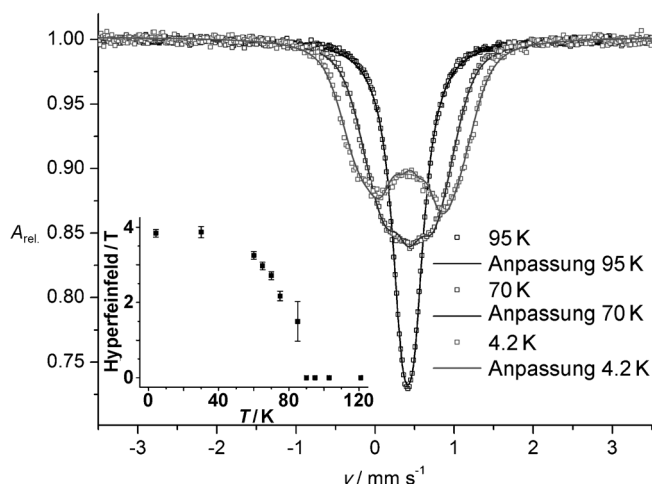


Abbildung 5. ^{57}Fe -Mößbauerspektren von $\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Fe}_{1.86}\text{Co}_{0.14}\text{As}_2$. Einschub: Temperaturabhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes.

raturen tritt magnetische Hyperfeinfeldaufspaltung auf, die ein klarer Beleg für statische magnetische Ordnung ist. Der magnetische Ordnungsparameter (Einschub in Abbildung 5) zeigt die einsetzende magnetische Ordnung bei 85 K, nahe der Aufspaltung der Gitterparameter bei etwa 92 K (Abbildung 4). Das Hyperfeinfeld konvergiert bei tiefen Temperaturen gegen 3.9 T, was merklich kleiner ist als der Wert für BaFe_2As_2 (5.7 T).^[12] Auch die orthorhombische Aufspaltung bleibt geringer als in BaFe_2As_2 , was der bei Eisenpnictiden mit ThCr_2Si_2 -Struktur häufig beschriebenen starken Korrelation zwischen dem magnetischen und dem strukturellen Ordnungsparameter entspricht.^[29]

Abbildung 6 zeigt die elektrischen Widerstände und Wechselstrom(AC)-Volumenssuszeptibilitäten. Die Verbindung $\text{BaFe}_{1.86}\text{Co}_{0.14}\text{As}_2$ ($x = 0$) ist unterhalb von 25 K supra-leitend.^[24] Kaliumdotierung senkt die kritische Temperatur bei $x = 0.08$ zunächst auf 23 K. Im Bereich um $x = 0.13$ – 0.2 sind die überschüssigen Elektronen durch die Löcher aus der Kaliumsubstitution kompensiert, und es tritt keine Supraleitung auf. Bei $x > 0.25$ überwiegt schließlich die Lochdotierung, Supraleitung entsteht erneut und erreicht bei $x = 0.45$ mit 28.6 K den höchsten T_c -Wert. Somit wird das Auftreten der Supraleitung durch die Ladungskonzentration bestimmt und zeigt dann jeweils ein Verhalten, das sehr ähnlich dem der ausschließlich mit Cobalt- oder Kalium-dotierten Phasen ist. Die kritischen Temperaturen bleiben jedoch im lochdotierten Bereich geringer. Auch das geordnete magnetische Moment

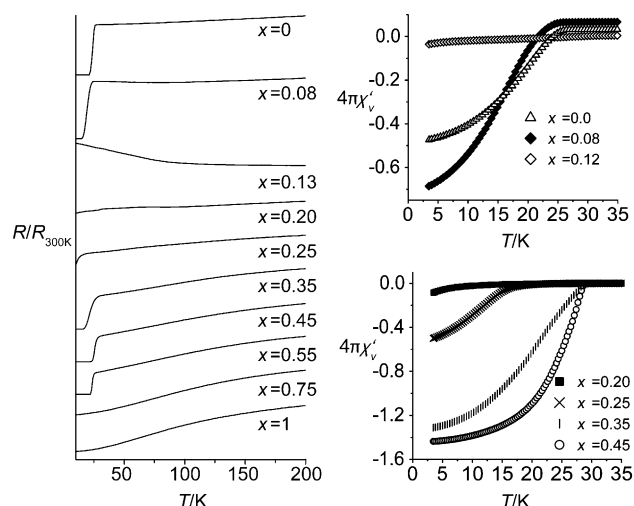


Abbildung 6. Relative elektrische Widerstände ($R/R_{300\text{K}}$) und AC-Volumenssuszeptibilitäten χ'_v der $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{1.86}\text{Co}_{0.14}\text{As}_2$ -Mischverbindungen.

und der Orthorhombizitätsparameter $\delta_o = (a-b)/(a+b)$ nahe der Ladungsneutralität sind kleiner als in BaFe_2As_2 . Das aus unseren Daten resultierende Phasendiagramm ist in Abbildung 7 dargestellt. Hier sei angemerkt, dass $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{As}_2$ kürzlich auch von Suzuki et al. beschrieben wurde, allerdings weist deren Phasendiagramm im hier relevanten Bereich keine Datenpunkte auf.^[30]

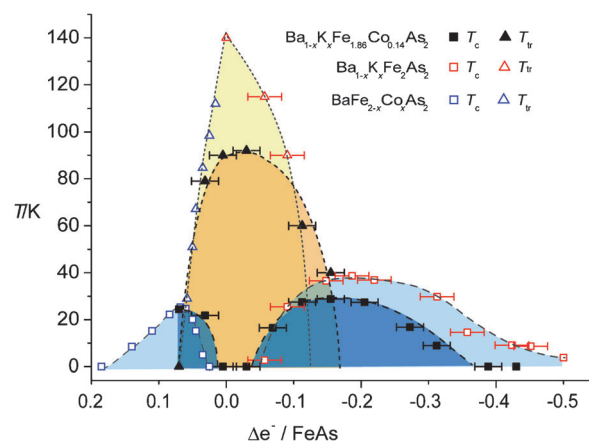


Abbildung 7. Phasendiagramm von $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{1.86}\text{Co}_{0.14}\text{As}_2$ (dunkelblau/orange), verglichen mit den Phasendiagrammen von $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ und $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ (hellblau/gelb); T_{tr} = Phasenumwandlungstemperatur.

Abbildung 7 zeigt außer dem Phasendiagramm von $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{1.86}\text{Co}_{0.14}\text{As}_2$ auch die Phasendiagramme von $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0$ – 1) und $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ ($x = 0$ – 0.185) zum Vergleich. Die supra-leitenden Bereiche (dunkelblaue Flächen) ähneln denen der nur mit Cobalt oder nur mit Kalium dotierten Phasen (hellblau), und auch die Bereiche der orthorhombisch verzerrten magnetischen Phasen (orange und gelb) sind vergleichbar. Die niedrigeren Phasenumwandlungstemperaturen und magnetischen Momente der ladungskompensierten Phasen um $\Delta e^- = 0$ können durch die

mit der Co-Substitution eingeführte Unordnung in der Eisschicht verursacht sein. Dies könnte auch der Grund für die niedrigeren kritischen Temperaturen im lochdotierten Bereich sowie für das frühere Verschwinden der Supraleitung bei $-0.38 e^-$ sein.

Unsere Befunde zeigen, dass die Ladungskonzentration der entscheidende Parameter ist, der den Magnetismus, die Strukturverzerrung und das Entstehen der Supraleitung in elektron- und lochdotiertem $BaFe_2As_2$ kontrolliert. Besonders das Einsetzen der Supraleitung bei der gleichen Lochkonzentration ($-0.05 e^-$) ist markant und betont die Rolle der Ladung nochmals. Die Kristallstruktur selbst, also Gitterparameter, Fe-As-Bindungslänge und Bindungswinkel, scheint dagegen weniger durch die Ladungsveränderungen als durch die Atomgrößen beeinflusst zu werden. Diese Tatsache ist am deutlichsten für die c -Achse, die bei Elektronendotierung ($\Delta e^- = 0-0.1$) durch Verringerung des K-Gehaltes in $Ba_{1-x}K_xFe_{0.86}Co_{0.14}As_2$ deutlich stärker abnimmt als in $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$ (Abbildung 3). Unsere Befunde sind in Einklang mit Photoemissions-Experimenten, die ein Füllen oder Leeren von eher starren Bändern an der Fermi-Kante nahelegen.^[26]

Obwohl das Auftreten von Supraleitung eindeutig an die Ladung der $(FeAs)^\delta$ -Schicht geknüpft ist, sollte dennoch die Rolle der Kristallstruktur nicht unterschätzt werden. Wir haben schon früh gezeigt, dass der maximale T_c -Wert von 38 K in $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ bei $x \approx 0.4$ ($\Delta e^- \approx -0.2$) mit einem As-Fe-As-Bindungswinkel nahe am idealen Wert von 109.47° zusammenfällt.^[22] Anschließend gesammelte Daten haben das für zahlreiche weitere auf Eisen basierende Supraleiter bestätigt.^[31] Unsere Proben zeigen den größten T_c -Wert bei $\Delta e^- = -0.16$ und einem Winkel von 109.5° , also leicht verschoben gegenüber den Co-freien Phasen mit dem Maximum bei $\Delta e^- = -0.2$ (Abbildung 7).

Trotz des offensichtlichen Zusammenhanges mit T_c bleibt die Rolle des Bindungswinkels unklar. Schon die Verringerung von 111.1 auf 109.5° in $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ ist anhand der Atomgrößen allein nicht zu verstehen, denn offenbar wird durch die Substitution von Barium durch Alkalimetalle der Winkel immer verkleinert. Selbst wenn Barium in $Ba_{1-x}Na_xFe_2As_2$ ^[32] durch das viel kleinere Natrium ersetzt wird, nimmt die c -Achse zu und der Winkel ab, bis 109.5° bei $x \approx 0.4$ erreicht ist, wobei wiederum T_c maximal wird. Dies deutet an, dass vielleicht auch der Winkel von der Elektronenzahl abhängt.

Zusammengefasst haben wir gezeigt, dass die physikalischen Eigenschaften von dotiertem $BaFe_2As_2$ vorrangig von der Ladung der $(FeAs)^\delta$ -Schichten gesteuert werden. Ein Durchstimmen von Elektronen- zu Lochdotierung in $Ba_{1-x}K_xFe_{1.86}Co_{0.14}As_2$ bringt das System von einem supraleitenden in einen magnetischen Zustand und zurück in einen supraleitenden. Diese Wiederherstellung der magnetischen Phase ähnlich zu jener der stöchiometrischen Stammverbindung ist ohne Beispiel und unterstreicht die Rolle der Elektronenzahl. Unsere Befunde lassen darauf schließen, dass Strukturparameter wie Bindungslängen und -winkel keine wesentliche Rolle für das Auftreten der Supraleitung in elektronen- oder lochdotierten Systemen spielen, aber wohl

für das Erreichen möglichst hoher kritischer Temperaturen von Bedeutung sind.

Experimentelles

Polykristalline Proben von $Ba_{1-x}K_xFe_{1.86}Co_{0.14}As_2$ wurden aus stöchiometrischen Gemengen von Ba, K und $Fe_{0.93}Co_{0.07}As$ in Korundtieglern hergestellt, die in Kieselglasampullen auf $640^\circ C$ gebracht und nach Homogenisierung mehrfach auf $710-790^\circ C$ erhitzt wurden. Leitfähigkeiten wurden an kaltgepressten und getemperten ($500-600^\circ C$) Tabletten mit der Vierpunktmethode gemessen, Supraleitung jeweils durch AC-Suszeptibilitätsmessungen bestätigt. Pulverdiffraktogramme wurden mit einem Huber-G670-Diffraktometer (Co- $K_{\alpha 1}$ - oder Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) mit He-Kryostat aufgenommen. Rietveld-Verfeinerungen erfolgten mit TOPAS unter Verwendung des Fundamentalparameteransatzes und einer 2θ -abhängigen Intensitätskorrektur für Guinier-Geometrie. Das Fe/Co-Verhältnis wurde konstant gehalten, und die Ba/K-Verhältnisse wurden verfeinert. Die Ergebnisse stimmen bis auf ± 4 (K) bzw. $\pm 1\%$ (Co) mit EDX-Messungen überein. ^{57}Fe -Mößbauerspektren von $Ba_{0.8}K_{0.2}Fe_{1.86}Co_{0.14}As_2$ wurden mit einer $^{57}Co/Rh$ -Quelle in Transmissionsgeometrie gemessen. Das Spektrometer wurde mit einer $8 \mu m$ dicken α -Fe-Folie kalibriert.

Eingegangen am 26. April 2011

Online veröffentlicht am 29. Juni 2011

Stichwörter: Eisenarsenide · Festkörperstrukturen · Magnetische Eigenschaften · Phasendiagramme · Supraleitung

- [1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3296.
- [2] 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.
- [3] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 107006.
- [4] S. Medvedev, T. M. McQueen, I. A. Troyan, T. Palasyuk, M. I. Erements, R. J. Cava, S. Naghavi, F. Casper, V. Ksenofontov, G. Wortmann, C. Felser, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 630.
- [5] D. C. Johnston, *Adv. Phys.* **2010**, *59*, 803.
- [6] R. Pöttgen, D. Johrendt, *Z. Naturforsch. B* **2008**, *63*, 1135.
- [7] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10012.
- [8] M. J. Pitcher, D. R. Parker, P. Adamson, S. J. C. Herkelrath, A. T. Boothroyd, R. M. Ibberson, M. Brunelli, S. J. Clarke, *Chem. Commun.* **2008**, 5918.
- [9] F. C. Hsu, J. Y. Luo, K. W. Yeh, T. K. Chen, T. W. Huang, P. M. Wu, Y. C. Lee, Y. L. Huang, Y. Y. Chu, D. C. Yan, M. K. Wu, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 14262.
- [10] C. de La Cruz, Q. Huang, J. W. Lynn, J. Y. Li, W. Ratcliff, J. L. Zarestky, H. A. Mook, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, P. C. Dai, *Nature* **2008**, *453*, 899.
- [11] H. H. Klauss, H. Luetkens, R. Klingeler, C. Hess, F. J. Litterst, M. Kraken, M. M. Korshunov, I. Eremin, S. L. Drechsler, R. Khasanov, A. Amato, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner, B. Büchner, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 077005.
- [12] M. Rotter, M. Tegel, I. Schellenberg, W. Hermes, R. Pöttgen, D. Johrendt, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 020503.
- [13] D. R. Parker, M. J. Pitcher, P. J. Baker, I. Franke, T. Lancaster, S. J. Blundell, S. J. Clarke, *Chem. Commun.* **2009**, 2189.
- [14] I. I. Mazin, *Nature* **2010**, *464*, 183.
- [15] I. Mazin, *Physics* **2011**, *4*, 26.

- [16] J. Dong, H. J. Zhang, G. Xu, Z. Li, G. Li, W. Z. Hu, D. Wu, G. F. Chen, X. Dai, J. L. Luo, Z. Fang, N. L. Wang, *arXiv*: 0803.3426.
- [17] A. D. Christianson, E. A. Goremychkin, R. Osborn, S. Rosenkranz, M. D. Lumsden, C. D. Malliakas, I. S. Todorov, H. Claus, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, R. I. Bewley, T. Guidi, *Nature* **2008**, *456*, 930.
- [18] H. Ding, P. Richard, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Arakane, Y. Sekiba, A. Takayama, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, Z. Wang, X. Dai, Z. Fang, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, *Epl* **2008**, *83*, 47001.
- [19] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, M. H. Du, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 057003.
- [20] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, H. Aoki, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 087004.
- [21] Y.-Z. Zhang, I. Opahle, H. O. Jeschke, R. Valenti, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 094505.
- [22] M. Rotter, M. Pangerl, M. Tegel, D. Johrendt, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8067; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7949.
- [23] A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. J. Singh, D. Mandrus, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 117004.
- [24] S. Drotziger, P. Schweiss, K. Grube, T. Wolf, P. Adelmann, C. Meingast, H. v. Löhneysen, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2010**, *79*, 124705.
- [25] H. Wadati, I. Elfimov, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 157004.
- [26] M. Neupane, P. Richard, Y. M. Xu, K. Nakayama, T. Sato, T. Takahashi, A. V. Federov, G. Xu, X. Dai, Z. Fang, Z. Wang, G. F. Chen, N. L. Wang, H. H. Wen, H. Ding, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 094522.
- [27] A. S. Sefat, D. J. Singh, L. H. VanBebber, Y. Mozharivskyj, M. A. McGuire, R. Jin, B. C. Sales, V. Keppens, D. Mandrus, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 224524.
- [28] Y. Muraba, S. Matsuishi, S.-W. Kim, T. Atou, O. Fukunaga, H. Hosono, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 180512.
- [29] A. Jesche, N. Caroca-Canales, H. Rosner, H. Borrmann, A. Ormeci, D. Kasinathan, H. H. Klauss, H. Luetkens, R. Khasanov, A. Amato, A. Hoser, K. Kaneko, C. Krellner, C. Geibel, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 452201.
- [30] S. Suzuki, K. Ohgushi, Y. Kiuchi, Y. Ueda, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 184510.
- [31] C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. T. Fernandez-Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden, K. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2008**, *77*, 083704.
- [32] R. Cortes-Gil, D. R. Parker, M. J. Pitcher, J. Hadermann, S. J. Clarke, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4304.