

# ПРИРОДА НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ КУПРАТАХ И ПНИКТИДАХ

К. В. Мицен\*, О. М. Иваненко

Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук  
119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 14 апреля 2026 г.,  
после переработки 14 апреля 2026 г.  
Принята к публикации 21 мая 2026 г.

Рассмотрен механизм генерации носителей в высокотемпературных сверхпроводящих купратах и пниктидах с гетеровалентным и изовалентным допированием. Предполагается, что роль допирования заключается в формировании в области концентраций, соответствующих сверхпроводящему куполу, перколяционных кластеров водородоподобных центров с особой электронной структурой, которые выполняют в кристалле роль доноров или акцепторов в зависимости от структуры этих центров. В рамках проведенного рассмотрения показано, что в купратах, как дырочно-, так и электронно-допированных, всегда генерируются дырочные носители, тогда как в пниктидах — всегда электронные. В то же время в пниктидах с изовалентным допированием знак генерируемых носителей определяется типом формируемых водородоподобных центров, который зависит от соотношения ионных радиусов допанта и матрицы. Полученные выводы подтверждены результатами экспериментов.

**Ключевые слова:** высокотемпературная сверхпроводимость, купраты, пниктиды, допирование, водородоподобные центры, генерация носителей заряда

DOI: 10.31857/S0044451026070088

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Как известно, в отсутствие допирования в высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) купратах и пниктидах, за исключением  $\text{LiFeAs}$ , сверхпроводимость не наблюдается. Первые, как правило, являются антиферромагнитными (АФМ) изоляторами со щелью  $\Delta_{ct}$ , связанной с переносом заряда, а вторые — АФМ-металлами. Для достижения сверхпроводимости эти исходные соединения обычно «допируют» дополнительными носителями заряда методом гетеровалентного замещения. Принято считать, что допированные носители делокализованы и являются носителями тока.

Кроме того, известно, что в купратах гетеровалентное дырочное допирование приводит к появлению дырочных носителей с концентрацией, возрастающей с допированием [1]. В пниктидах в недопированном состоянии концентрация собственных носителей при низких температурах очень низкая [2].

Однако при электронном допировании (частичном замещении Fe на Co) в этой области температур появляются дополнительные электронные носители, концентрация которых растет с допированием. На первый взгляд, все это отвечает общепринятым представлениям. Однако помимо ВТСП-пниктидов с гетеровалентным допированием существуют и сверхпроводящие пниктиды с изовалентным допированием, причем «на базе» одного и того же недопированного соединения  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  [3, 4]. Если при гетеровалентном замещении Fe на Co в  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  носителями тока являются допированные электроны, то откуда берутся дополнительные электронные носители при изовалентном замещении As на P в  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  [3]? При чем концентрации дополнительных носителей в области оптимального допирования примерно одинаковы при гетеровалентном и изовалентном допировании. Поэтому естественно задать вопрос: если одинаковые концентрации дополнительных носителей получаются как при гетеровалентном, так и при изовалентном допировании одного и того же соединения, то какова роль допированных носите-

\* E-mail: mitsen@lebedev.ru

лей, возникающих при гетеровалентном допировании? Отмеченное противоречие выглядит еще более явным, если принять во внимание, что при другом изовалентном замещении Fe на Ru в той же системе  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  возникают дырочные носители [4, 5]. В связи с этим возникает еще один вопрос: чем определяется знак дополнительных носителей при изовалентном допировании?

В настоящей работе мы хотим дать ответы на сформулированные вопросы, исходя из предложенной ранее модели [6, 7], предполагающей локальный характер трансформации зонной структуры купратов и пниктидов при допировании, что приводит к формированию в них (при исходно различных электронных структурах) перколяционных кластеров фазы с одинаковой электронной структурой типа экситонного изолятора (СТ-фаза). Мы показали [6, 7], что, основываясь только на знании кристаллической структуры и типа допанта, можно точно определить положения сверхпроводящих куполов на фазовых диаграммах ВТСП-соединений и понять природу «магических» значений концентрации, соответствующих резким изменениям сверхпроводящих свойств (аномалия  $1/8$ , пики лондоновской глубины проникновения и др.).

## 2. ТРАНСФОРМАЦИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КУПРАТОВ И ПНИКТИДОВ ПРИ ДОПИРОВАНИИ

Кристаллические структуры купратов и пниктидов включают квазидвумерные плоскости ( $\text{CuO}_2$  и  $\text{FeAs}$ ), которые ответственны за проводимость и сверхпроводимость. В купратах ионы Cu и O лежат в одной плоскости. В пниктидах ионы Fe лежат в плоскости, а ионы As находятся в вершинах тетраэдров таким образом, что их проекции образуют в базовой плоскости квадратную подрешетку (рис. 1). Эти плоскости в купратах и пниктидах можно рассматривать как сети связанных плакетов  $\text{CuO}_4$  и  $\text{AsFe}_4$  (или  $\text{FeAs}_4$ ).

Как отмечалось выше, недопированные купраты являются изоляторами со щелью  $\Delta_{ct}$ , связанной с переносом заряда. Валентная зона недопированных купратов, сформированная кислородными орбиталями, заполнена. Чтобы перенести электрон с кислорода на медь, нужно затратить энергию  $\Delta_{ct}$ . В свою очередь, недопированные пниктиды — это АФМ-металлы, у которого состояния на уровне Ферми сформированы орбиталями Fe, а состояния электронов на As находятся на 2–3 эВ ниже. Таким об-

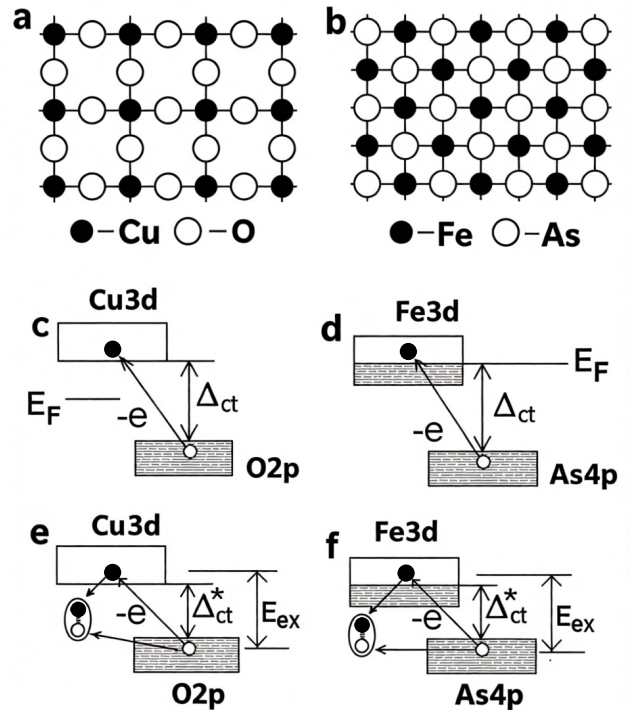


Рис. 1. Расположение проекций анионов и катионов в базисных плоскостях купратов (a) и пниктидов (b); зонные структуры недопированных купратов (c) и недопированных пниктидов (d), где  $\Delta_{ct}$  — энергия, необходимая для переноса электрона от аниона к катиону, а также образование экситона с переносом заряда в купратах (e) и пниктидах (f). Для образования экситона с переносом заряда энергия запрещенной зоны  $\Delta_{ct}$  должна быть уменьшена до  $\Delta_{ct}^* < \Delta < E_{ex}$ , где  $E_{ex}$  — энергия связи экситона

разом, и в купратах, и в пниктидах, чтобы создать межзонное возбуждение, т. е. перенести электрон с аниона на катион, нужно затратить примерно одну и ту же энергию  $\Delta_{ct} \approx 2\text{--}3$  эВ.

Однако и в купратах, и в пниктидах возможно и другое (экситоноподобное) возбуждение, которое имеет более низкую энергию  $\Delta_{ct}^* < \Delta_{ct}$  и соответствует переносу электрона с аниона на соседний катион с образованием связанного состояния  $d$ -электрона и  $p$ -дырки (СТ-экситона). Условие для рождения СТ-экситона имеет вид  $\Delta_{ct}^* < E_{ex}$ , где  $E_{ex}$  — энергия связи экситона. Рождению СТ-экситона в плакетах  $\text{CuO}_4$  и  $\text{AsFe}_4$  ( $\text{FeAs}_4$ ) соответствуют электрон на центральном катионе Cu и дырка, распределенная по четырем окружающим анионам O в купратах, а в пниктидах — дырка на анионе As и электрон, распределенный по четырем окружающим катионам Fe (в плакетах  $\text{AsFe}_4$ ) или электрон на центральном ионе Fe и дырка, распре-

деленная по четырем окружающим ионам As (в плакетках  $\text{FeAs}_4$ ). Такие водородоподобные ионные комплексы ( $\text{CuO}_4$ ,  $\text{AsFe}_4$  или  $\text{FeAs}_4$ ), в которых выполнено условие  $\Delta_{ct}^* < E_{ex}$  для образования СТ-экситонов, будем называть СТ-плакетками.

Рассмотрим теперь качественно, как можно уменьшить  $\Delta_{ct}$  в отдельной плакетке, чтобы выполнить условие  $\Delta_{ct}^* < E_{ex}$ . В рамках простой ионной модели величина щели  $\Delta_{ct}$  определяется в основном разницей потенциала ионизации  $I$  и изменения энергии Маделунга  $\Delta_{EM}$  при переносе электрона с аниона на катион:  $\Delta_{ct} \approx \Delta_{EM} - I$ . Изменить баланс и уменьшить  $\Delta_{ct}$  в каком-либо плакетке до  $\Delta_{ct}^* < E_{ex}$  можно, локально изменив  $\Delta_{EM}$ . Это можно сделать, поместив рядом с плакеткой или на его ионах заряд  $q^*$  определенной величины и знака. Поскольку энергия Маделунга определяется взаимодействием катионов ( $2+$ ) и анионов ( $2-$  или  $3-$ ), то размещение положительного заряда на анионе (O, As) или отрицательного заряда на катионе (Cu, Fe) будет приводить к одинаковому результату: уменьшению  $\Delta_{EM}$  для перехода электрона с аниона на катион в данной плакетке и, как следствие, к локальному уменьшению  $\Delta_{ct}$ . Но если поместить рядом с плакеткой или на его ионах два таких заряда  $q^*$ , то этого будет достаточно, чтобы щель  $\Delta_{ct}$  оказалась подавленной. Именно это и определяет на фазовых диаграммах купратов и пниктидов переход с ростом допирования от режима недопирования к оптимальному допированию и далее к режиму передопирования [6, 8].

Допированный заряд ( $\pm e$ ), попадая в кристалл, локально изменяет  $\Delta_{EM}$  на большую величину, приводя к закрытию щели  $\Delta_{ct}$  в некоторой области  $M$  в базовой плоскости (рис. 2). В то же время на большом расстоянии от этого заряда щель  $\Delta_{ct}$  сохраняется практически неизменной.

Далее допированный заряд «растекается» по окружающим ионам, пока дополнительный заряд, возникающий на граничных ионах (значки «+» по границе круга на рис. 2), не достигнет величины, которая не полностью подавит  $\Delta_{ct}$  в данной плакетке, а лишь уменьшит ее до величины  $\Delta_{ct}^* < E_{ex}$ . Согласно оценкам, это происходит при величине дополнительного заряда  $q^* \approx e/4$  [6, 8]. Уменьшение под действием допированного заряда величины  $\Delta_{ct}$  до  $\Delta_{ct}^*$  в СТ-плакетках приводит к рождению в них СТ-экситонов. Возникающие СТ-экситоны образуют связанное состояние с допированным носителем — трионный комплекс и тем самым ограничивают подвижность носителя, приводя к его локализации при низких температурах. Геометрия тако-

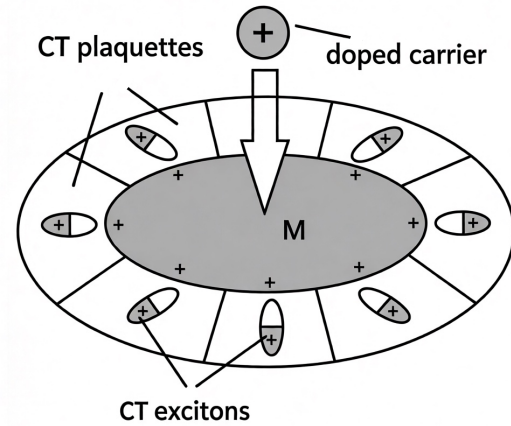


Рис. 2. Принцип локализации допированного носителя и формирования СТ-плакеток

го трионного комплекса в базовой плоскости (или геометрия области локализации допированного заряда) может быть определена исходя только из кристаллической структуры соединения [6, 9]. По границе области локализации формируются СТ-плакетки (рис. 3). С увеличением допирования СТ-плакетки объединяются в кластеры (рис. 3f) [6, 7]. Образованию крупных СТ-кластеров способствует упорядоченное расположение допантов.

Поскольку каждый СТ-плакет в СТ-кластере представляет собой водородоподобный ионный комплекс, пару соседних СТ-плакеток можно рассматривать как аналог молекулы водорода или так называемый гайтлер-лондоновский центр (НЛ-центр, рис. 4) [6]. На таком центре два электрона (две дырки), попадающие на соседние центральные ионы, и две дырки (два электрона), возникающие на окружающих ионах, могут образовывать связанное состояние за счет возможности двух дырок (электронов) в синглетном состоянии находиться в пространстве между центральными ионами и притягиваться одновременно к двум электронам (дыркам), находящимся на этих ионах. Согласно модели [6], именно это взаимодействие индуцирует сверхпроводящее спаривание в купратах и пниктидах.

На рис. 4 представлены различные типы НЛ-центров в купратах и пниктидах железа. В случае купратов существует только одна возможность образования такого центра (рис. 4a), тогда как в пниктидах железа, ввиду иной структуры базисной плоскости, возможны два типа НЛ-центров, в которых СТ-плакетки имеют один или два общих иона. Соответственно, мы будем относить эти НЛ-центры

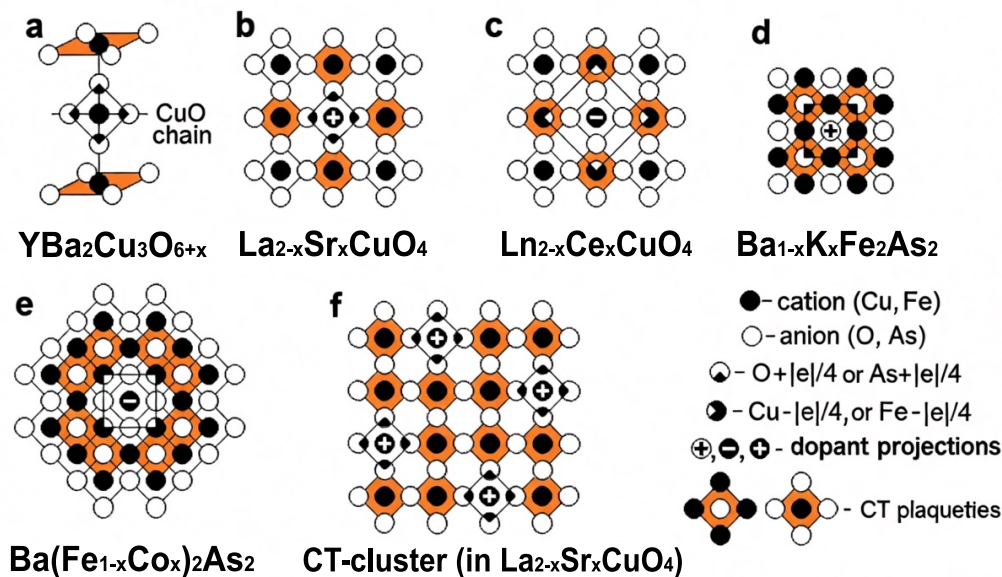


Рис. 3. Формирование трионных комплексов, состоящих из локализованного допированного носителя и окружающих СТ-плакетов (последние выделены коричневым цветом) [7]: (a) в  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  в результате дырочного допирования избыточный положительный заряд попадает на апикальные ионы кислорода, рождая в плоскостях  $CuO_2$  два СТ-плакета  $CuO_4$ ; (b–e) допированные носители расположены в базисных плоскостях. Ионы, на которых возникает дополнительный заряд  $q^* \approx |e|/4$ , достаточный для образования СТ-плакета, обозначены кружками с черными или белыми секторами; (b, c) в  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  и  $Ln_{2-x}Ce_xCuO_4$  в плоскостях  $CuO_2$  образуются четыре плакета  $CuO_4$ , (d, e) в плоскостях  $FeAs$  в  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  образуются 4 плакета, а в  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  — восемь плакетов  $AsFe_4$ . Геометрию трионных комплексов в других высокотемпературных сверхпроводящих соединениях см. в работе [6]; (f) образование СТ-кластера (на примере  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ )

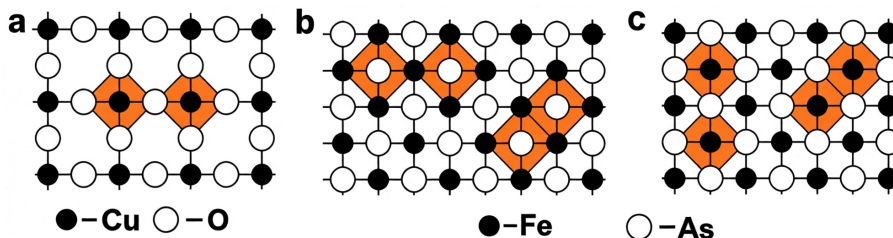
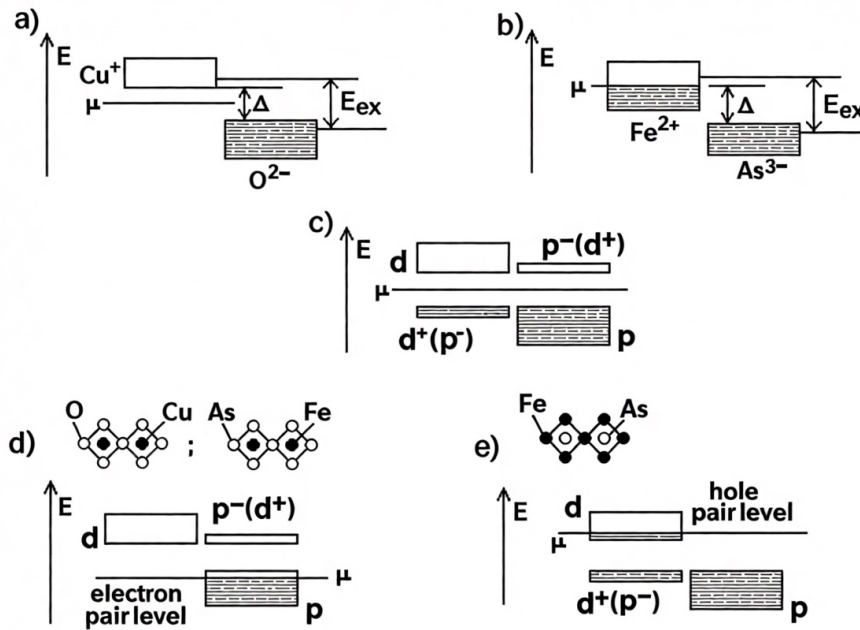


Рис. 4. Различные типы HL-центров в купратах и пниктидах железа: в купратах может образовываться только один тип HL-центров, включающих два плакета  $CuO_4$  (a); в пниктидах железа возможны два типа HL-центров, состоящих из двух плакетов, либо  $AsF_4$  (b), либо  $FeAs_4$  (c), причем для каждого типа возможны два варианта их взаимного расположения, когда они имеют один или два общих иона

к типам 1 или 2. Отметим, что в пниктидах железа HL-центры обоих типов могут образовываться как из СТ-плакетов  $AsFe_4$  (рис. 4 b), так и из СТ-плакетов  $FeAs_4$  (рис. 4 c). Какой именно ионный комплекс образует СТ-плакеты в пниктидах, зависит от конкретного соединения и положения в нем допанта. Таким образом, СТ-кластер представляет собой сеть СТ-плакетов, в которой каждая пара соседних СТ-плакетов является HL-центром. Этот

кластер отождествляется нами с ВТСП-фазой [6].

При расчете диапазонов концентраций, соответствующих формированию таких кластеров для ряда хорошо изученных купратов и пниктидов, они отлично совпадали с положениями сверхпроводящих областей на соответствующих фазовых диаграммах [6]. Естественно, что образованию крупных перколяционных кластеров HL-центров способствует упорядоченное расположение допантов.



**Рис. 5.** Электронная структура СТ-кластера. Схематическое изображение зонной структуры допированных купратов (а) и ферропниктидов (b). В СТ-кластере легирование уменьшает щель  $\Delta_{ct}$  до  $\Delta_{ct}^* < E_{ex}$ . (c) Часть электронов из  $p$ -зоны, сформированной орбиталями  $O^{2-}$  или  $As^{3-}$ , и дырок из  $d$ -зоны ( $Cu^+$ ,  $Fe^{2+}$ ) переходят в экситонно-связанные состояния  $d^+(p^-)$  и  $p^-(d^+)$ . Здесь  $d^+(p^-)$  — состояние дополнительного  $d$ -электрона на Cu или Fe в том же плакете, где находится  $p$ -дырка (соответственно на O или As) и, аналогично,  $p^-(d^+)$  — состояние  $p$ -дырки (на O или As) в плакете, где находится  $d$ -электрон (на Cu или Fe соответственно). Это соответствует переходу СТ-кластера в состояние экситонного изолятора. (d) Уровень электронных пар — это уровень связанных пар  $d^+(p^-)$  электронов, локализованных на центральных катионах двух соседних плакетов НЛ-центра. (e) Уровень дырочных пар — это уровень связанных пар  $p^-(d^+)$  дырок, локализованных на центральных анионах двух соседних плакетов НЛ-центра. Свободные дырки (электроны), возникающие в результате ионизации НЛ-центров, образуют подзоны свободных носителей заряда (дырок и электронов)

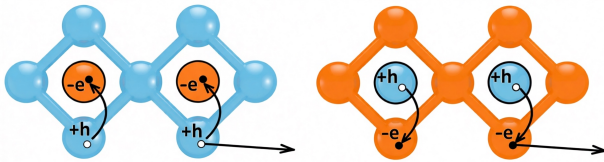
Рассмотрим электронную структуру такого СТ-кластера. При условии  $\Delta_{ct}^* < E_{ex}$  часть электронов из  $p$ -зоны (заштрихованные области  $p$ -состояний O, Fe на рис. 5 а, b) перейдут в  $d$ -зону с образованием экситонно-связанных состояний (рис. 5 c). Здесь  $d^+(p^-)$  — состояния  $d$ -электрона, связанного с  $p$ -дыркой, находящейся в том же СТ-плакете,  $p^-(d^+)$  — состояние  $p$ -дырки, связанной с  $d$ -электроном. Таким образом, собственно допирование купратов и пниктидов в предлагаемой модели не приводит к появлению дополнительных свободных носителей, но переводит эти соединения в одинаковое состояние, которое можно рассматривать как СТ-экситонный изолятор<sup>1)</sup> (рис. 5 c).

Рассмотрим теперь, каким образом в таком экситонном изоляторе появляются свободные носители. Продолжая аналогию с молекулой водорода, отметим, что помимо молекулы  $H_2$  существует также

связанное состояние двух протонов и одного электрона — ион  $H_2^+$ . В нашем случае это отвечает ионизированному НЛ-центру, в котором два электрона на центральных ионах и одна дырка на внешних ионах плакетов (или две дырки на центральных ионах и один электрон на внешних ионах) образуют связанное состояние (рис. 5 d, e). Поэтому при переходе пары электронов (дырок) на центральные ионы НЛ-центра из возникающих на внешних ионах двух дырок (электронов) одна дырка (электрон) связывает эту пару электронов (дырок), а вторая дырка (электрон) оказывается свободной (рис. 6). Таким образом, НЛ-центр играет роль акцептора (донора), а само соединение представляет собой самодопированный экситонный изолятор.

Несвязанные дырки (электроны), возникающие при ионизации НЛ-центров, образуют на уровне химического потенциала  $\mu$  дырочную (электронную) подзону свободных носителей (рис. 5 d, e). Концентрация  $n$  свободных носителей определяется из условия равенства химических потенциалов для

<sup>1)</sup> Мы полагаем, что допированные носители локализованы, во всяком случае при низких температурах



**Рис. 6.** (а) Образование свободных дырочных носителей при переходе пары электронов на центральные ионы НЛ-центра. Из возникающих на внешних ионах двух дырок одна дырка связывает эту пару электронов на центральных ионах, а вторая *p*-дырка оказывается свободной. (б) Образование свободных электронных носителей при переходе пары дырок на центральные ионы НЛ-центра. Из возникающих на внешних ионах электронов один электрон связывает эту пару дырок на центральных ионах, а второй *d*-электрон оказывается свободным

электронных (дырочных) пар и электронов (дырок) в подзонах [9]. При не слишком больших уровнях легирования концентрация дополнительных свободных носителей, возникающих за счет заполнения парного уровня, зависит от температуры:  $n \propto T$  [9]. Отметим, что именно такая зависимость наблюдается в купратах, где могут существовать носители только такой природы [10, 11]. Поскольку в купратах, в силу геометрии плоскости  $\text{CuO}_2$ , возможны НЛ-центры только на катионах  $\text{Cu}$  (рис. 4 а), при любом (электронном или дырочном) типе допирования (рис. 3 а–с) в них всегда будут генерироваться дырки (рис. 5 d). В пниктидах железа возможны различные случаи в зависимости от того, из каких плакетов ( $\text{AsFe}_4$  или  $\text{FeAs}_4$ ) формируется кластер НЛ-центров. В первом случае (рис. 5 e) будут генерироваться электроны, во втором (рис. 5 d) — дырки. В гетеродопированных пниктидах формируются НЛ-центры только из плакетов  $\text{AsFe}_4$ , поэтому в них всегда будут генерироваться электроны. В пниктидах с изовалентным допированием, как мы увидим, возможно формирование НЛ-центров различного типа, поэтому в них могут генерироваться как дырки, так и электроны.

В электронно-допированных купратах (например,  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ) и дырочно-допированных пниктидах (например,  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ), где, согласно нашей модели, знак допированных носителей противоположен знаку генерируемых дополнительных носителей (дырки и электроны соответственно). Определить знак последних (из эффекта Холла) бывает затруднительно. Поэтому остановимся на этом вопросе подробнее.

В работе [12] были проведены измерения транспортных свойств электронно-допированного  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , из которых следует, что знак холловской константы изменяется с ростом допирования от отрицательного при малых концентрациях  $\text{Ce}$  к положительному, приводя авторов к выводу, что в допированных электронами купратах сверхпроводимость имеет место в фазе с дырочной проводимостью. Данный результат согласуется с нашим выводом, что в купратах, независимо от типа допирования, в области концентраций допанта, соответствующих ВТСП-фазе, генерируются дырочные носители.

Что касается дырочно-допированного пниктида  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ , то измерения холловской константы не позволяют уверенно выявить вклад генерируемых электронных носителей на фоне большой концентрации допированных дырок. Однако этот вклад становится заметным при высоких температурах и может быть выделен [13, 14].

Более убедительные подтверждения генерации электронных носителей в дырочно-допированном пниктиде  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  могут быть получены из сравнения его фазовой диаграммы с фазовой диаграммой  $\text{FeSe}$ , допированного ионами  $\text{Li}^+$  [15]. Кристаллическая структура плоскостей  $\text{FeSe}$  совпадает со структурой плоскости  $\text{FeAs}$  (см. рис. 1 b) с заменой  $\text{As}$  на  $\text{Se}$ . В то же время, согласно модели из работ [6, 7], одинаковые кристаллические структуры базовых плоскостей предполагают одинаковые формы трионных комплексов, возникающих при допировании и зависящих лишь от типа допирования (электронного или дырочного). В нашем случае допирование  $\text{Li}^+$  соответствует дырочному допированию, но вместо дырки в структуру вводится ион  $\text{Li}^+$ , не дающий вклада в холловскую проводимость. Следовательно, форма трионного комплекса, формирующегося в базисной плоскости  $\text{FeSe}$  вокруг избыточного положительного заряда ( $\text{Li}^+$ ), будет совпадать с формой трионного комплекса дырочно-допированного  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  (см. рис. 3 d), а, следовательно, совпадать должны и их фазовые диаграммы. На рис. 7 приведены фазовые диаграммы обоих соединений.

Из сравнения видно, что положения сверхпроводящих куполов для обоих соединений действительно совпадают, за исключением областей низких концентраций  $\text{K}$  ( $\text{K}/\text{Fe} < 0.05$ ) и высоких концентраций  $\text{Li}^+$  ( $\text{Li}/\text{Fe} > 0.4$ ). Данные различия обусловлены низкотемпературной сверхпроводимостью стехиометрических соединений  $\text{FeSe}$  и  $\text{KFe}_2\text{Se}_2$ . В то же время, как можно видеть на рис. 7 b, при пере-

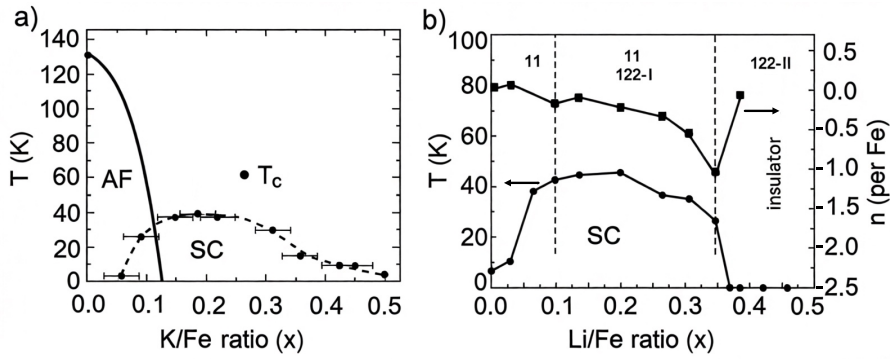


Рис. 7. Сравнение фазовых диаграмм  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  [16] (a) и  $Li^+FeSe$  [15] (b). На графике (b) также приведена зависимость концентрации носителей от допирования

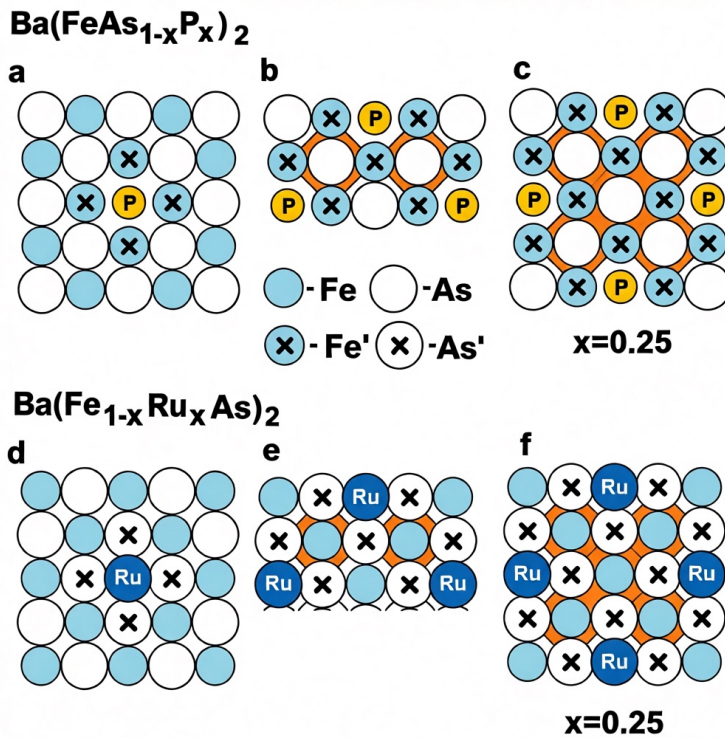


Рис. 8. Образование СТ-кластеров с переносом заряда в пниктидах  $Ba122$  с изовалентным замещением (P, Ru). (a) Замещение иона As ионом P меньшего радиуса снижает энергию электронов на четырех соседних ионах Fe (обозначены Fe') и уменьшает щель  $\Delta_{ct}$  для перехода электрона от иона As к данному иону Fe. (b) Для формирования СТ-плакета типа  $AsFe'_4$  необходимо, чтобы рядом с каждым ионом Fe такого плакета находился ион P. Два соседних СТ-плакета  $AsFe'_4$  образуют HL-центр. (c) Максимальная концентрация таких HL-центров достигается при  $x = 0.25$  [7]. (d) Замещение иона Fe ионом Ru большего радиуса повышает энергию электронов на четырех соседних ионах As (обозначены As') и уменьшает щель  $\Delta_{ct}$  для перехода электрона от этих ионов As' к соседним ионам Fe. (e) Для формирования СТ-плакета типа  $FeAs'_4$  необходимо, чтобы рядом с каждым ионом As такого плакета находился ион Ru. Два соседних СТ-плакета  $FeAs'_4$  образуют HL-центр. (f) Максимальная концентрация таких HL-центров достигается при  $x = 0.25$  [7]

ходе  $Li^+FeSe$  в высокотемпературную фазу при концентрации  $Li^+/Fe > 0.05$  начинают генерироваться и электронные носители, т. е. при концентрациях, соответствующих началу формирования HL-центров.

Это подтверждает наше предположение, что в пниктидах дырочное допирование, как и электронное, в области концентраций, соответствующих положению ВТСП-купола, сопровождается генерацией

электронных носителей. Это именно та область, где, согласно модели, существуют НЛ-центры и может реализовываться предлагаемый механизм генерации носителей.

В существующих пниктидах с гетеровалентным допированием НЛ-центры формируются всегда на паре  $\text{AsFe}_4$ -плакетов [6,7], поэтому при допировании в них генерируются электроны. Однако при изовалентном допировании, как мы далее покажем, могут генерироваться носители разных знаков в зависимости от того, из каких плакетов ( $\text{AsFe}_4$  или  $\text{FeAs}_4$ ) сформированы НЛ-центры.

Как следует из проведенного рассмотрения, для формирования СТ-плакета при гетеровалентном допировании необходимо разместить рядом с одним из ионов плакета заряд требуемых величины и знака (см. рис. 3). Обычно для купратов и пниктидов величина такого дополнительного заряда составляет  $q^* \approx e/4$ .

При изовалентном допировании роль дополнительного заряда, влияющего на величину  $\Delta_{ct}$ , в пниктидах железа играет изменение электронной плотности вблизи анионов As или катионов Fe, вызванное разницей ионных радиусов допанта и иона матрицы. Так например, замена в  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  иона  $\text{As}^{3-}$  на ион  $\text{P}^{3-}$  с меньшим ионным радиусом внешней  $p$ -оболочки ( $R_{\text{ion}}[\text{As}^{3-}] = 0.222$  нм,  $R_{\text{ion}}[\text{P}^{3-}] = 0.186$  нм) эквивалентна уменьшению отрицательного заряда вблизи четырех соседних ионов Fe, что, согласно модели, понижает энергию  $d$ -электронов на этих ионах Fe (помечены крестиком на рис. 8 *a-c*) и по условию уменьшает щель  $\Delta_{ct}$  в плакетах  $\text{AsFe}_4$  для передачи электрона от иона As к данному иону Fe до значения  $\Delta_{ct}^*$  (см. рис. 1 *f*). Для формирования СТ-плакета типа  $\text{AsFe}_4$  необходимо, чтобы рядом с каждым ионом Fe такого плакета находился ион P. С увеличением допирования ( $x > 0.2$ ) на парах соседних плакетов  $\text{AsFe}_4$  будут формироваться НЛ-центры (см. рис. 8 *b*), что, согласно проведенному рассмотрению, приведет к генерации электронных носителей (рис. 5 *e*). Максимальная концентрация таких НЛ-центров достигается при  $x = 0.25$  (рис. 8 *c*) [7]. Это согласуется с результатами работы [3], где в  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  в области концентраций, соответствующих сверхпроводящему куполу, наблюдался рост концентрации электронных носителей с допированием.

С другой стороны, замена в  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  иона  $\text{Fe}^{2+}$  на  $\text{Ru}^{2+}$  с большим радиусом внешней  $d$ -оболочки ( $R_{\text{ion}}[\text{Fe}^{2+}] = 0.077$  нм,  $R_{\text{ion}}[\text{Ru}^{2+}] = 0.132$  нм) эквивалентна увеличению отрицательного заряда вблизи четырех соседних ионов As (рис. 8 *e*), что повы-

шает энергию электронов на As и, соответственно, уменьшает в плакетах  $\text{FeAs}_4$  щель  $\Delta_{ct}$  для переноса электрона с внешних ионов As на центральные ионы Fe до значения  $\Delta_{ct}^*$  (см. рис. 1 *f*).

В этом случае в некотором диапазоне допирования будут формироваться НЛ-центры на парах соседних плакетов  $\text{FeAs}_4$  (рис. 5 *d*), что приведет к генерации дырочных носителей (рис. 5 *d*). Это согласуется с результатами работ [4, 5], где в  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$  в области концентраций, соответствующих сверхпроводящему куполу, наблюдалась генерация дырочных носителей.

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, мы представили единый механизм генерации свободных носителей в купратах и пниктидах при гетеровалентном и изовалентном допировании, исходя из предложенной ранее модели [6–8], предполагающей, что допирование и в купратах, и в пниктидах (при исходно различных электронных структурах) формирует кластеры водородоподобных НЛ-центров с электронной структурой типа экситонного изолятора.

В рамках проведенного рассмотрения показано, что в купратах, как дырочно-, так и электронно-допированных, всегда генерируются дырочные носители, тогда как в пниктидах — всегда электронные. В то же время в пниктидах с изовалентным допированием знак генерируемых носителей определяется типом формируемых НЛ-центров, который зависит от соотношения ионных радиусов допанта и матрицы. Полученные выводы подтверждены результатами экспериментов.

**Финансирование.** Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FFMR-2024-0007.

**Конфликт интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Вклад авторов.** Вклад авторов равноценен.

### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Segawa and Y. Ando, J. Low Temp. Phys. **131**, 821 (2003).
2. N. Katayama, Y. Kiuchi, Y. Matsushita et al., J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 123702 (2009).

3. S. Kasahara, T. Shibauchi, K. Hashimoto et al., *Phys. Rev. B* **81**, 184519 (2010).
4. M. J. Eom, S. W. Na, C. Hoch et al., *Phys. Rev. B* **85**, 024536 (2012).
5. F. Rullier-Albenque, D. Colson, A. Forget et al., *Phys. Rev. B* **81**, 224503 (2010).
6. K. V. Mitsen and O. M. Ivanenko, *Phys. Usp.* **60**, 402 (2017) [К. В. Мицен, О. М. Иваненко, *УФН* **187**, 431 (2017)].
7. K. V. Mitsen and O. M. Ivanenko, *Results Phys.* **32**, 105156 (2022).
8. K. V. Mitsen and O. M. Ivanenko, *Phys. Usp.* **47**, 493 (2004) [К. В. Мицен, О. М. Иваненко, *УФН* **174**, 545 (2004)].
9. K. Mitsen and O. Ivanenko, *J. Alloy. Compd.* **791**, 30 (2019).
10. J. P. Rice, J. Giapintzakis, D. M. Ginsberg et al., *Phys. Rev. B* **44**, 10158 (1991).
11. J. R. Cooper, S. D. Obertelli, A. Carrington et al., *Phys. Rev. B* **44**, 12086 (1991).
12. Y. Dagan and R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **76**, 024506 (2007).
13. J. Li, J. Yuan, M. Ji et al., *Phys. Rev. B* **90**, 024512 (2014).
14. M. Matusiak and T. Wolf, *Phys. Rev. B* **92**, 214515 (2015).
15. B. Lei, N. Z. Wang, C. Shang et al., *Phys. Rev. B* **95**, 020503 (2017).
16. M. Rotter, M. Pangerl, M. Tegel et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 7949 (2008).

## The Nature of Charge Carriers in HTSC Cuprates and Pnictides

*K. V. Mitsen\**, *O. M. Ivanenko*

P. N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences  
119991, Moscow, Russia

\*E-mail: mitsen@lebedev.ru

Received April 14, 2026

Revised April 14, 2026

Accepted May 21, 2026

### Abstract

A mechanism is considered for the generation of charge carriers in HTSC cuprates and pnictides with heterovalent and isovalent doping. It is assumed that the role of doping consists in the formation, in the range of concentrations corresponding to the superconducting dome, of percolation clusters of hydrogen-like centers with a special electronic structure, which act in the crystal as donors or acceptors depending on the structure of these centers. Within the framework of the consideration carried out, it is shown that in cuprates, both hole- and electron-doped, hole carriers are always generated, whereas in pnictides electron carriers are always generated. At the same time, in pnictides with isovalent doping the sign of the generated carriers is determined by the type of the hydrogen-like centers being formed, which depends on the ratio of the ionic radii of the dopant and the matrix. The obtained conclusions are confirmed by experimental results.

**Keywords:** high-temperature superconductivity, cuprates, pnictides, doping, hydrogen-like centers, charge carrier generation

**Funding.** The results were obtained within the framework of the State Assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project No. FFMR-2024-0007.

**Conflict of interest.** The authors declare that they have no conflicts of interest.

**Authors' contributions.** The contributions of the authors are equal.