

# Research Progress of Aromatic Superconductor

Shenwen Li<sup>1</sup>, Xunwang Yan<sup>1,2</sup>, Guohua Zhong<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Beijing Computational Science Research Center, Beijing

<sup>2</sup>School of Physics and Electrical Engineering, Anyang Normal University, Anyang Henan

<sup>3</sup>Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen Guangdong

Email: gh.zhong@siat.ac.cn

Received: Jul. 24<sup>th</sup>, 2016; accepted: Aug. 13<sup>th</sup>, 2016; published: Aug. 16<sup>th</sup>, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

Aromatic superconductors discovered recently is a new class of organic superconductor, which is synthesized by doping alkali metal, alkali earth metal or rare earth metal into the molecular crystal of aromatic hydrocarbon to achieve superconducting phenomenon. Comparing with inorganic superconductor, aromatic superconductor has many advantages such as the molecule diversity, easiness of chemical modification and being composed of simple light elements. It is experimentally found that the system exhibits rich and interesting physical phenomena when the aromatic molecular crystal is doped by different kinds or number of metal atoms and is compressed, which has attracted researchers' great attention. In this paper, the main progresses of experiment and theoretical research in the aromatic superconductor field are firstly introduced. And then the main problems and difficulties at present study are summarized. Combined the reported study results with the understanding of some problems, finally, the research perspectives and trends of low temperature and superconductor of aromatic hydrocarbon are discussed.

## Keywords

Aromatic Hydrocarbon, Molecular Crystal, Organic Superconductor, Superconductivity

---

# 芳烃类有机超导体的研究进展

李圣文<sup>1</sup>, 闫循旺<sup>1,2</sup>, 钟国华<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>北京计算科学研究中心, 北京

<sup>2</sup>安阳师范学院, 物理与电气工程学院, 河南 安阳

<sup>3</sup>中国科学院深圳先进技术研究院, 广东 深圳

Email: gh.zhong@siat.ac.cn

收稿日期: 2016年7月24日; 录用日期: 2016年8月13日; 发布日期: 2016年8月16日

## 摘 要

芳烃类超导材料是一类新型有机超导材料, 它以芳香烃分子晶体为基础, 在分子间隙中掺入碱金属、碱土金属或稀土金属原子后形成新材料, 可实现超导现象。芳烃类材料具有种类多样、易于剪裁和修饰、元素构成简单等优点。实验发现在芳烃分子晶体中掺入不同种类或数目的金属原子、以及施加压力时系统表现出丰富奇妙的物理现象, 已引起科研人员的高度关注。文中概述了该领域实验和理论研究方面的主要进展, 分析和总结该领域目前存在的困难和突出问题; 同时, 结合研究结果和对一些问题的理解, 对芳烃类低温与超导体研究的发展态势进行讨论和展望。

## 关键词

芳香烃, 分子晶体, 有机超导体, 超导电性

## 1. 引言

铁基超导研究荣获 2013 年国家自然科学一等奖, 充分体现了超导研究的重大科学意义和超导研究的迅猛发展。超导材料丰富多样, 已发现的超导体中包括以金属和合金为主的常规超导体, 铜氧化物为代表的高温超导体, 电子有效质量远大于静质量的重费米子超导体, 含有铁砷或铁硒层的铁基超导体, 以及碳氢元素为主的有机超导体。不同材料中超导现象因其迷人的物理内涵和应用前景, 一直是凝聚态物理研究的重点内容和热点课题。

## 2. 有机超导研究的历史

有机超导体的研究最早始于 1963 年, W. A. Little 建议“有可能合成一些有机材料, 使它们像某些金属一样在低温下呈现超导态[1]。受 BCS 理论的启发, W. A. Little 提出了适用于有机超导电性的激子模型理论(exciton model), 并预言有机超导体中的转变温度  $T_c$  可达 1000 K。第一个有机超导体是 K. Bechgaard 小组 1980 年发现的  $(TMTSF)_2PF_6$ , 在 12 kbar 压力下, 可实现  $T_c$  为 0.9 K 的超导相变[2]。TMTSF (tetramethyltetraselenafulvalene)是电荷给体,  $PF_6$  是电荷受体。在准二维的  $(BEDT-TTF)_2X$  系列材料中,  $(BEDT-TTF)_2Cu[N(CN)_2]Cl$  的超导转变温度  $T_c$  接近 13 K [3], BEDT-TTF 是 bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene, X 是  $I_3$ 、 $Cu(SCN)_2$ 、 $Cu[N(CN)_2]Br$  或  $Cu[N(CN)_2]Cl$  等。电荷转移盐类有机超导体是由有机分子堆叠而成, 晶体结构的低维特征导致电导出现明显的各向异性。该类材料表现出某些强关联电子的特征, 有着丰富的相图。当电荷受体 X 采用不同基团, 并适当调节压力和温度时, 可以出现反铁磁相、电荷密度波相、自旋密度波相、Mott 绝缘相等多个相。有理论建议准一维体系  $(TMTSF)_2PF_6$  中是自旋三重态的 p 波配对 [4], 准二维体系  $(BEDT-TTF)_2X$  中是自旋单态的 d 波配对 [5]。对于富勒烯类有机超导体, 其结构是在  $C_{60}$  的空心处掺入碱金属原子。首次发现于 1991 年, 常压下  $K_3C_{60}$  的超导转变温度  $T_c$  为 18 K [6], 接着发现  $Cs_2RbC_{60}$  的  $T_c$  为 33 K 和在 15 kbar 压力下  $Cs_3C_{60}$  的  $T_c$  可达到 40 K [7] [8]。该类材料有多种振动模式, 有研究人员建议其超导电性是电声耦合机制 [9]。然而, 另外一些实验证据显示  $C_{60}$  类材料是强关联电子

体系, 有较窄的能带、正常态接近金属-绝缘体转变边缘[10],  $\text{Cs}_3\text{C}_{60}$  在一定压力下表现为磁绝缘态[11], 超导机制更像是非常规电子配对, 如自旋涨落等。此外诸如  $\text{KC}_8$  和  $\text{CaC}_6$  [12]等碱金属或碱土金属碳化物也呈现出 10 K 左右的超导电性。

### 3. 芳烃类超导体的简介及发现

芳烃类超导体是最近发现的一类新型有机超导体, 有着自身的特点和性质。它以芳烃分子晶体为基础, 通过掺杂碱金属等元素产生载流子, 诱导出超导现象。芳烃是含苯环结构的碳氢化合物的总称, 不同的苯环数目和排列方式可形成种类众多的芳烃分子, 由此构成一个大家族。稠环芳烃指两个或多个苯环以共用两个相邻碳原子的方式相互耦合的多环芳烃。最近, 对分子边缘为扶手椅型的稠环芳烃晶体掺入碱金属(或碱土金属)原子后实现了超导转变, 这一发现给研究人员带来了巨大的惊喜。主要有钾(或钙)掺杂的萘( $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$ )分子晶体、钾(或钡、铯)掺杂的菲( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ )分子晶体、钾掺杂的 1,2:8,9 - 二苯并五苯( $\text{C}_{30}\text{H}_{18}$ )分子晶体、钾掺杂的六苯并苯( $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ )分子晶体、以及钐掺杂的菲、萘和屈( $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ )等几种材料[13]-[19]。它们的发现, 标志着新的有机超导体家族的诞生, 把超导电性的研究拓展到具有  $\pi$  电子的芳烃分子晶体领域。

### 4. 芳烃类超导体的实验研究进展

2010 年, 英国《自然》杂志刊文报道在金属掺杂的稠环芳烃类有机化合物中发现超导电性[13], 这是有机超导研究的一个重大突破。来自日本的研究人员用钾或铷掺杂的萘分子晶体, 观察到了超导相变, 超导转变温度最高可达 18 K, 同时, 样品中也发现了 7 K 的超导相变, 即存在两个超导相。2011 年 6 月 Y. Kubozono 研究组报道钾金属掺杂的六苯并苯样品中存在临界温度分别为 3.5、7、11 和 15 K 的四个超导相[14]。同年 10 月, 中国科学技术大学陈仙辉教授课题组在《自然-通讯》上报道, 在钾金属掺杂的菲中观察到了  $T_c$  为 5 K 的超导相变[15]; 菲分子上有局域磁矩, 而且施加 1 GPa 的压力后  $T_c$  提高了 20%, 并暗示这种超导体具有非常规的超导电性。随后, 陈教授课题组又在碱土金属 Sr、Ba 和稀土金属 La、Sm 掺杂菲分子晶体中观察到了超导电性, 超导转变温度均为 5 K 左右[16] [17]。2012 年 4 月份, 中国科学院物理研究所陈根富教授课题组报道了钾掺杂的 1,2:8,9 - 二苯并五苯分子晶体[18], 超导转变温度  $T_c$  最高可达 33 K。其中样品  $\text{K}_{3.45}\text{C}_{30}\text{H}_{18}$  随温度变化表现出三个超导相; 在正常态, 磁化率表现为遵从居里定律的顺磁行为, 表明该分子晶体中有局域磁矩。这个报道印证了陈仙辉课题组的预测, 随着苯环链长度的增加, 超导转变温度  $T_c$  逐步提高。这些实验观察也说明, 研究人员可以通过调节分子晶体中苯环的排列方式和个数, 来获得不同的超导现象, 甚至是获得具有更高超导转变温度的新的高温超导体。

自从在几种芳烃化合物中观察到超导电性后, 更多的实验研究被报道, 甚至包括对芳烃类化合物中超导相变存在的质疑。2012 年 4 月 B. Mahns 等人通过光电子能谱研究指出钾金属掺杂的萘和六苯并苯薄膜未表现金属行为[20]。随后, 2012 年 9 月 M. Caputo 等人用 X-射线近边吸收精细结构谱研究了  $\text{Ag}(111)$  面上的  $\text{K}_x\text{C}_{22}\text{H}_{14}$  多层膜, 也没有发现金属态, 并建议绝缘态来源于该材料中强的电子库仑关联作用[21]。2014 年 10 月和 2015 年 7 月, S. Heguri 等人利用差分扫描热量测定和 X-射线衍射谱指出在钾金属掺杂萘和钡金属掺杂菲有机分子的反应过程中, 有机分子会发生分解, 生成氢化钾/碳化钡和无定型物质, 进一步指出超导电性可能来自于铁磁杂质[22] [23]。尽管如此, 2012 年 12 月, T. Kambe 等人[24]采用溶液法合成了  $\text{K}_x\text{C}_{22}\text{H}_{14}$ , 指出固相反应法合成出的样品有 7 K 和 18 K 的超导相, 溶液法能选择性的只合成出 18 K 相。拉曼谱峰的软化显示每个萘分子得到了 3 个电子, 压力效应方面 7 K 相  $T_c$  随着压力增大而减小, 18 K 相中  $T_c$  随着压力增大而增大。2013 年 2 月 K. Teranishi 等人[25]从电阻测量角度, 观察到两个  $\text{K}_x\text{C}_{22}\text{H}_{14}$  超导样品, 一个表现出在 7 K、另一个在 11 K 的出现零电阻转变温度, 和以前报道的  $T_c = 18$  K 不同; 正

常态的电阻表现出颗粒金属的导电行为, 建议少量的超导相  $K_3C_{22}H_{14}$  被绝缘的  $K_2C_{22}H_{14}$  包围着。2013 年 12 月 H. Okazaki 等人[26]报道在石墨层上生长的  $K_3C_{22}H_{14}$  薄膜显示出了金属特性, 与 Ag(111)面上的  $K_3C_{22}H_{14}$  多层膜表现出的绝缘性不同, 从而指出掺杂的芳烃类化合物薄膜的金属特征取决于不同衬底导致的分子取向性。2014 年 3 月, 上海高压研究中心陈晓嘉教授课题组报道[27], 其通过钾金属掺杂菲, 制备了不同掺杂浓度的样品, 发现掺杂浓度  $x = 3.0$ 、3.5 和 4.0 时, 体系具有金属特性, 而掺杂浓度  $x = 3.0$  且电荷转移也达到 3 个电子时, 体系表现出 5 K 左右的超导电性。除此之外, G. A. Artioli 等[19]进一步观察了钐金属掺杂的菲、屈和苈分子晶体, 指出超导转变温度在 4.5~5.5 K 范围内变化。这些研究结果进一步证实了芳烃类化合物中超导电性的存在。上述一些重要的实验结果表明, 芳烃类化合物的掺杂制备难度较大, 以及掺杂制备有机化合物的稳定性不是很好, 导致了其超导电性等物理性能的性能测量表征非常困难, 因此, 部分实验结果结论出现分歧。

## 5. 芳烃类超导体的理论研究进展

理论研究方面, T. Kosugi 等人[28]首先在 2009 年对钾掺杂的苈进行了第一性原理研究。他们借助电子结构计算等手段, 得到钾掺杂的苈晶体的能带结构和费米面。指出在费米能级附近的价带和导带主要来自于苈分子的最高占据轨道 HOMO、HOMO - 1 和最低未占据轨道 LUMO、LUMO + 1。钾的价电子和分子轨道有较强的杂化, 能带结构变化不符合刚带理论模型。在计算中晶格常数采用实验值, 得到有机分子平面垂直于  $ab$  面, 有机分子沿着  $c$  轴方向首尾相接[28]。考虑到实验手段在测定掺杂分子晶体结构方面的困难, 大量研究工作首先聚焦于晶体结构特征、钾原子位置以及电子结构的变化。P. L. de Andres 等人详细研究了钾掺杂苈的晶格常数和原子坐标[29]。优化后的晶体结构与 T. Kosugi 课题组的差别很大, 有机分子的平面与  $ab$  面不垂直, 沿着  $c$  轴方向有机分子与钾原子链交替相接。他们得到的晶格常数的变化趋势与实验不符, 最低能量结构对应的晶格常数表现为  $a$ 、 $b$  趋于相等,  $b$ 、 $c$  增大, 而实验观察的结果是  $b$  和  $c$  减小。对钾金属掺杂菲的晶体结构优化[30]显示掺杂后晶格参数  $a$ 、 $b$ 、 $c$  都增大, 而实验测量为碱金属掺杂后晶格常数都变小, 理论预测与实验表征存在较大偏差。对此, T. Kosugi 等人[31]系统地研究了不同钾组分掺杂苈后的晶体结构和电子性质的变化。发现随着钾含量的增加导致晶格参数相对实验值的偏离越大; 对于  $K_3C_{22}H_{14}$ , 优化的晶格参数与实验值比较, 晶格常数  $a$  和  $b$  趋向相近, 而  $c$  变大; 理论计算显示, 实验晶格参数下, 体系的总能升高, 稳定性降低; 从钾原子在晶体中的位置观察, 当所有钾原子都位于有机分子层内时, 体系更稳定, 优化得到的晶格常数偏离实验值较大, 当三个钾原子中的一个游离到有机分子层间时, 体系的稳定性变差, 但是这时得到的晶格参数更接近实验值[31]。以上研究结果都是基于局域密度泛函(LDA)进行的理论预测。随后, S. S. Naghavi 等人[32]和我们课题[33]分别采用范德瓦尔斯(vdW)修正对纯的菲有机分子晶体进行了晶格结构优化, 发现考虑有机分子间的非局域相互作用, 可以进一步消除 LDA 预测带来的误差, 得到和实验结果一致的晶格参数。但是, 对于掺杂的菲有机晶体, vdW 修正并没有获得和实验完全一致的结果。进一步, 我们课题组[34]对钷掺杂的菲晶体进行了晶体结构优化和 X 射线衍射谱的模拟, 指出尽管实验上的金属和有机分子的化学配比是 1:1.5, 但样品中实际成分应该是  $Ba_2C_{14}H_{10}$  和纯的菲。这种理论预测和实验观测之间的不一致性在其它金属掺杂的芳烃有机晶体也一直未得到解决。

从电子结构看, 芳烃类有机超导体的费米面具有明显的一维或二维特征[28]-[31], 这预示着体系具有较强的电子关联特性。在非常规超导体中, 实验和理论研究发现系统的磁性和电子关联对超导电子配对起着至关重要的作用。我们通过单轨道 Hubbard 模型描述带电后菲、苈等分子上的  $\pi$  电子体系[35], 研究了分子上的磁性和超导配对结合能。我们得出在合理的物理参数区间, 带负电的分子可以实现自旋极化的磁性基态, 从而为实验观察到的局域磁矩提供了理论解释 M. Kim 等人以钾掺杂的苈晶体为对象, 使分

子晶体的体积增加 5% 后, 研究了它的反铁磁态的电子结构; 估计了费米面处能带的库仑排斥能和能带宽度的比率, 指出掺杂后的体系处于 Mott 转变附近, 是一种强关联电子系统[36]。以钾掺杂的苈晶体为例, 我们课题组通过改变的晶体体积观察了电子和磁性的变化, 发现磁性对压力或体积有明显的依赖关系[37]。计算中采用略大于实验晶胞的体积时, 明显地表现出反铁磁的自旋磁序。G. Giovannetti 等人[38]采用混合密度泛函(HSE06)的方法观察了平衡体积下体系的电子能带结构, 通过分析带电荷有机分子的总能量, 估计了  $K_3C_{22}H_{14}$  中电子关联强度: 计算得到的有效库仑排斥势  $U_{eff} = 1.2\sim 1.67$  eV, 基于计算的费米能级附件的能带宽度  $W\sim 0.8$  eV,  $U_{eff}/W = 1.5\sim 2.1$ ,  $K_3C_{22}H_{14}$  将稳定在反铁磁基态下[38]。进一步, 我们课题组采用第一学原理计算方法观察了钾掺杂的菲、苈和二苯并五苯, 在体系中, 均得到了反铁磁绝缘基态, 并发现分子磁性随着组成有机分子的苯环数增加而增强[39]。

对这样一类低维体系, 为了深入了解其超导机理, 也有一些研究小组观察了掺杂体系的电-声子相互作用。以苈带电分子作为研究对象, T. Kato 等人[40]在 BCS 理论框架下评估了费米能级出电子态密度 ( $N(E_F)$ ), 发现实验中观察到的 18 K 超导相所对应的  $N(E_F)$  大于 7 K 超导相所对应的  $N(E_F)$ , 理论预测的 18 K 相所对应的  $N(E_F)$  约为 2.2 states/(eV molecule spin), 大于 1.2 states/(eV molecule spin) 的实验观测值。对于一个掺杂晶体来说, 仅仅从带电分子的角度来分析电-声子相互作用肯定是不全面的, M. Casula 等人[41]指出掺杂元素钾以及苈分子之间振动模对体系电声耦合也是有贡献的, 两者之和共计可对总电声耦合贡献 40%; 甚至后来 M. Casula 等人[42]采用基于万尼尔函数的分子轨道表象法分析电声耦合相互作用, 指出该类体系中孤立分子内的声子振动只对总电声耦合贡献 20%, 而掺杂元素和分子之间相互作用总体贡献可达到 80%。可见在分析芳烃类有机超导体中电声耦合作用时, 分子间的耦合不能忽略, 同样掺杂元素与有机分子间的相互作用也不能忽略, 在此类超导体中, 掺杂元素不仅仅是提供了电子。但是也看到, 基于声子调制的电声子机制可以给出实验中观察到的 7 K 左右的低超导相的超导机理, 但是并不能清晰描述同类体系中存在的高超导相, 尤其是不同体系中超导转变温度的提升问题。针对相关问题, G. Giovannetti 等人[43]尝试基于电-声模型引入电子-电子排斥相互作用纠正, 发现钾掺杂的苈晶体是处于金属临界状态的绝缘体, 带隙约为 0.2 eV。尽管如此, 解释高超导相的驱动机理, 给出一个清晰的物理图像, 仍需要进一步的相关工作和更多科研人员的努力。

## 6. 芳烃类超导体研究中存在的问题

综合当前实验和理论方面的研究进展, 可得出该领域存在如下问题: 在钾掺杂的苈、六苯并苯和 1,2:8,9-二苯并五苯分子晶体中出现多个超导相, 其形成原因及对应的晶体结构和电子态是什么? 钾掺杂苈晶体中,  $T_c = 7$  K 的超导相随着加压超导转变温度下降, 而  $T_c = 18$  K 超导相转变温度却随着压力增加而上升, 两个超导相为什么表现出不同的压力效应? 在 Au 或 Ag 衬底上的掺杂芳烃薄膜呈现出绝缘性, 而在石墨烯衬底上生长的薄膜呈现金属性, 其原因是什么? 另有, 晶体结构方面, 理论模拟的晶格常数和实验差别很大, 故得出的掺杂原子位置也不可信, 而实验上又不能测定; 磁性方面, 实验观察到钾掺杂苈和菲是有局域磁矩的, 局域磁矩的形成机制、磁性与非常规超导体的关系如何理解? 电子关联方面, 该体系中电子关联的强弱、电子关联强度随着有机分子苯环数增加和排列方式变化的变化规律, 以及对芳烃类超导体电子结构的影响需要深入研究。此外, 该类超导体中电声子相互作用和电子-电子排斥相互作用的竞争关系对超导电性的影响是怎么样的? 上述这些问题至今仍存在于芳烃类超导体的研究中, 进一步深入的理解和清晰物理图像的获得需要研究人员的更多努力。

## 7. 研究展望

芳烃类有机超导体是最近才发现的一类新型超导体, 为超导研究提供了新的平台, 为超导材料的应

用提供了新的选择, 必将引起更多实验和理论研究人员的关注。目前实验上进展较为缓慢, 仅发现五种分子晶体掺杂后出现超导, 而且样品在空气中易于退化变性。因而, 实验上应改进合成方法, 试着制备质量更高、种类更多的芳烃类超导体, 并结合 X 射线衍射谱、拉曼谱、光电子谱等实验测量确定其晶体结构和电子结构。对已报道的芳烃类超导体, 确定其晶体结构仍然是当前的关键问题, 通过结构优化、X 射线谱模拟等手段, 并与实验数据对比来研究其超导相对应的晶体结构有助于澄清该问题。在此基础上, 研究芳烃类超导体中电子结构、电子关联、磁性等性质, 并分析它们与超导电性的关系, 进而揭示该类材料中超导配对机制。

## 致 谢

感谢北京计算科学研究中心的林海青教授、北京高压科学研究中心陈晓嘉教授和湖北大学物理与电子科学学院黄忠兵教授的交流讨论。

## 基金项目

国家自然科学基金(批准号: 11274335, 11474004)资助的课题。

## 参考文献 (References)

- [1] Little, W.A. (1964) Possibility of Synthesizing an Organic Superconductor. *Physical Review*, **134**, A1416. <http://dx.doi.org/10.1103/physrev.134.a1416>
- [2] Jerome, D., Mazaud, A., Ribault, M. and Bechgaard, K. (1980) Superconductivity in a Synthetic Organic Conductor (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>. *Journal De Physique Lettres*, **41**, 95-98. <http://dx.doi.org/10.1051/jphyslet:0198000410409500>
- [3] Taniguchi, H., Miyashita, M., Uchiyama, K., Satoh, K., Mōri, N., Okamoto, H., Miyagama, K., Kanoda, K., Hedo, M. and Uwatoko, Y. (2003) Superconductivity at 14.2 K in Layered Organics under Extreme Pressure. *Journal of the Physical Society of Japan*, **72**, 468-471. <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.72.468>
- [4] Lee, I.J., Brown, S.E., Yu, W., Naughton, M.J. and Chaikin, P.M. (2005) Coexistence of Superconductivity and Antiferromagnetism Probed by Simultaneous Nuclear Magnetic Resonance and Electrical Transport in (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> System. *Physical Review Letters*, **94**, 197001. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.197001>
- [5] Chaikin, P.M., Choi, M.Y. and Greene, R.L. (1983) Superconductivity and Metal-Insulator Transitions in (TMTSF)<sub>2</sub>X. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **31-34**, 1268-1272.
- [6] Hebard, A.F., Rosseinsky, M.J., Haddon, R.C., Murphy, D.W., Glarum, S.H., Palstra, T.T.M., Ramirez, A.P. and Kortan, A.R. (1991) Superconductivity at 18 K in Potassium-Doped C<sub>60</sub>. *Nature*, **350**, 600-601. <http://dx.doi.org/10.1038/350600a0>
- [7] Tanigaki, K., Ebbesen, T.W., Saito, S., Mizuki, J., Tsai, J.S., Kubo, Y. and Kuroshima, S. (1991) Superconductivity at 33 K in Cs<sub>x</sub>Rb<sub>y</sub>C<sub>60</sub>. *Nature*, **352**, 222-223. <http://dx.doi.org/10.1038/352222a0>
- [8] Palstra, T.T.M., Zhou, O., Iwasa, Y., Sulewski, P.E., Fleming, R.M. and Zegarski, B.R. Superconductivity at 40 K in Cesium Doped C<sub>60</sub>. *Solid State Communications*, **93**, 327-330. [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(94\)00787-X](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(94)00787-X)
- [9] Kiefl, R.F., MacFarlane, W.A., Chow, K.H., Dunsiger, S., Duty, T.L., Johnston, T.M.S., Schneider, J.W., Sonier, J., Brard, L., Strongin, R.M., Fischer, J.E. and Smith III, A.B. (1993) Coherence peak and Superconducting Energy Gap in Rb<sub>3</sub>C<sub>60</sub> Observed by Muon Spin Relaxation. *Physical Review Letters*, **70**, 3987. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.3987>
- [10] Gunnarsson, O. (1997) Superconductivity in Fullerides. *Reviews of Modern Physics*, **69**, 575. <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.69.575>
- [11] Ganin, A.Y., Takabayashi, Y., Jeglič, P., Arčon, D., Potočnik, A., Baker, P.J., Ohishi, Y., McDonald, M.T., Tzirakis, M.D., McLennan, A., Darling, G.R., Rosseinsky, M.J. and Prassides, K. (2010) Polymorphism Control of Superconductivity and Magnetism in Cs<sub>3</sub>C<sub>60</sub> Close to the Mott Transition. *Nature*, **466**, 221-225. <http://dx.doi.org/10.1038/nature09120>
- [12] Emery, N., Hérold, C., d'Astuto, M., Garcia, V., Bellin, Ch., Maréché, J.F., Lagrange, P. and Louprias, G. (2005) Superconductivity of Bulk CaC<sub>6</sub>. *Physical Review Letters*, **95**, 087003. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.087003>
- [13] Mitsuhashi, R., Suzuki, Y., Yamanari, Y., Mitamura, H., Kambe, T., Ikeda, N., Okamoto, H., Fujiwara, A., Yamaji, M.,

- Kawasaki, N., Maniwa, Y. and Kubozono, Y. (2010) Superconductivity in Alkali-Metal-Doped Picene. *Nature*, **464**, 76-79. <http://dx.doi.org/10.1038/nature08859>
- [14] Kubozono, Y., Mitamura, M., Lee, X., He, X., Yamanari, Y., Takahashi, Y., Suzuki, Y., Kaji, Y., Eguchi, R., Akaike, K., Kambe, T., Okamoto, H., Fujiwara, A., Kato, T., Kosugi, T. and Aoki, H. (2011) Metal-Intercalated Aromatic Hydrocarbons: A New Class of Carbon-Based Superconductors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**, 16476-16493. <http://dx.doi.org/10.1039/c1cp20961b>
- [15] Wang, X.F., Liu, R.H., Gui, Z., Xie, Y.L., Yan, Y.J., Ying, J.J., Luo, X.G. and Chen, X.H. (2011) Superconductivity at 5 K in Alkali-Metal-Doped Phenanthrene. *Nat Communications*, **2**, 507-513. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms1513>
- [16] Wang, X.F., Yan, Y.J., Gui, Z., Liu, R.H., Ying, J.J., Luo, X.G. and Chen, X.H. (2011) Superconductivity in  $A_{1.5}$  Phenanthrene ( $A = \text{Sr, Ba}$ ). *Physical Review B*, **84**, 214523. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.214523>
- [17] Wang, X.F., Luo, X.G., Ying, J.J., Xiang, Z.J., Zhang, S.L., Zhang, R.R., Zhang, Y.H., Yan, Y.J., Wang, A.F., Cheng, P., Ye, G.J. and Chen, X.H. (2012) Enhanced Superconductivity by Rare-Earth Metal Doping in Phenanthrene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **24**, 345701. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/24/34/345701>
- [18] Xue, M.Q., Cao, T.B., Wang, D.M., Wu, Y., Yang, H.X., Dong, X.L., He, J.B., Li, F.W. and Chen, G.F. (2012) Superconductivity above 30 K in Alkali-Metal Doped Hydrocarbon. *Scientific Reports*, **2**, 389-392. <http://dx.doi.org/10.1038/srep00389>
- [19] Artioli, G.A., Hammerath, F., Mozzati, M.C., Carretta, P., Corama, F., Mannucci, B., Magadonna, S. and Malavasi, L. (2015) Superconductivity in Sm-Doped  $[n]$ Phenacenes ( $n = 3, 4, 5$ ). *Chemical Communications*, **51**, 1092-1095. <http://dx.doi.org/10.1039/C4CC07879A>
- [20] Mahns, B., Roth, F. and Knupfer, M. (2012) Absence of Photoemission from the Fermi Level in Potassium Intercalated Picene and Coronene Films: Structure, Polaron, or Correlation Physics? *The Journal of Chemical Physics*, **136**, 134503. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3699188>
- [21] Caputo, M., Di Santo, G., Parisse, P., Petaccia, L., Floreano, L., Verdini, A., Panighel, M., Struzzi, C., Taleatu, B., Lal, C. and Goldoni, A. (2012) Experimental Study of Pristine and Alkali Metal Doped Picene Layers: Confirmation of the Insulating Phase in Multilayer Doped Compounds. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 19902-19908. <http://dx.doi.org/10.1021/jp306640z>
- [22] Heguri, S., Phan, Q.T.N., Tanabe, Y. and Tanigaki, K. (2014) Thermodynamics and Existing Phase of Ba-Phenanthrene. *Physical Review B*, **90**, 134519. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.134519>
- [23] Heguri, S., Kobayashi, M. and Tanigaki, K. (2015) Questioning the Existence of Superconducting Potassium Doped Phases for Aromatic Hydrocarbons. *Physical Review B*, **92**, 014502. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.92.014502>
- [24] Kambe, T., He, X., Takahashi, Y., Yamanari, Y., Teranishi, K., Mitamura, H., Shibasaki, S., Tomita, K., Eguchi, R., Goto, H., Takabayashi, Y., Kato, T., Fujiwara, A., Kariyado, T., Aoki, H. and Kubozono, Y. (2012) Synthesis and Physical Properties of Metal-Doped Picene Solids. *Physical Review B*, **86**, 214507. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.214507>
- [25] Teranishi, K., He, X., Sakai, Y., Izumi, M., Goto, H., Eguchi, R., Takabayashi, Y., Kambe, T. and Kubozono, Y. (2013) Observation of Zero Resistivity in K-Doped Picene. *Physical Review B*, **87**, 060505(R). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.060505>
- [26] Okazaki, H., Jabuchi, T., Wakita, T., Kato, T., Muraoka, Y. and Yokoya, T. (2013) Evidence for Metallic States in Potassium-Intercalated Picene Film on Graphite. *Physical Review B*, **88**, 245414. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.245414>
- [27] Huang, Q.W., Zhong, G.H., Zhang, J., Zhao, X.M., Zhang, C., Lin, H.Q. and Chen, X.J. (2014) Constraint on the Potassium Content for the Superconductivity of Potassium-Intercalated Phenanthrene. *The Journal of Chemical Physics*, **140**, 114301. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4868437>
- [28] Kosugi, T., Miyake, T., Ishibashi, S., Arita, R. and Aoki, H. (2009) First-Principles Electronic Structure of Solid Picene. *Journal of the Physical Society of Japan*, **78**, 113704. <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.78.113704>
- [29] De Andres, P.L., Guijarro, A. and Verges, J.A. (2011) Crystal Structure and Electronic States of Tripotassium Picene. *Physical Review B*, **83**, 245113. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.83.245113>
- [30] De Andres, P.L., Guijarro, A. and Verges, J.A. (2011) Ab Initio Electronic and Geometrical Structures of Tripotassium-Intercalated Phenanthrene. *Physical Review B*, **84**, 144501. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.144501>
- [31] Kosugi, T., Miyake, T., Ishibashi, S., Arita, R. and Aoki, H. (2011) First-Principles Structural Optimization and Electronic Structure of the Superconductor Picene for Various Potassium Doping Levels. *Physical Review B*, **84**, 214506. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.214506>
- [32] Naghavi, S.S., Fabrizio, M., Qin, T. and Tosatti, E. (2013) Electron-Doped Organics: Charge-Disproportionate Insulators and Hubbard-Fröhlich Metals. *Physical Review B*, **88**, 115106. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.115106>

- [33] Yan, X.W., Huang, Z. and Lin, H.Q. (2013) Van der Waals Density Functional Study of the Structural and Electronic Properties of La-Doped Phenanthrene. *The Journal of Chemical Physics*, **139**, 204709. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4832699>
- [34] Yan, X.W., Huang, Z.B. and Lin, H.Q. (2014) Ba<sub>2</sub>phenanthrene Is the Main Component in the Ba-Doped Phenanthrene Superconductor. *The Journal of Chemical Physics*, **141**, 224501. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4902911>
- [35] Huang, Z.B., Zhang, C. and Lin, H.Q. (2012) Magnetic Instability and Pair Binding in Aromatic Hydrocarbon Superconductors. *Scientific Reports*, **2**, 922. <http://dx.doi.org/10.1038/srep00922>
- [36] Kim, M., Min, B.I., Lee, G., Kwon, H.J., Rhee, Y.M. and Shim, J.H. (2011) Density Functional Calculations of Electronic Structure and Magnetic Properties of the Hydrocarbon K<sub>3</sub>picene Superconductor near the Metal-Insulator Transition. *Physical Review B*, **83**, 214510. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.83.214510>
- [37] Zhong, G.H., Zhang, C., Wu, G.F., Huang, Z.B., Chen, X.J. and Lin, H.Q. (2013) First-Principles Investigations on the Magnetic Property in Tripotassium Doped Picene. *Journal of Applied Physics*, **113**, 17E131. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4795849>
- [38] Giovannetti, G. and Capone, M. (2011) Electronic Correlation Effects in Superconducting Picene from Ab Initio Calculations. *Physical Review B*, **83**, 134508. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.83.134508>
- [39] Zhong, G.H., Huang, Z.B. and Lin, H.Q. (2014) Antiferromagnetism in Potassium-Doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *IEEE Transactions on Magnetics*, **50**, 1700103. <http://dx.doi.org/10.1109/TMAG.2014.2329602>
- [40] Kato, T., Kambe, T. and Kubozono, Y. (2011) Strong Intramolecular Electron-Phonon Coupling in the Negatively Charged Aromatic Superconductor Picene. *Physical Review Letters*, **107**, 077001. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.077001>
- [41] Casula, M., Calandra, M., Profeta, G. and Mauri, F. (2011) Intercalant and Intermolecular Phonon Assisted Superconductivity in K-Doped Picene. *Physical Review Letters*, **107**, 137006. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.137006>
- [42] Casula, M., Calandra, M., Profeta, G. and Mauri, F. (2012) Local and Nonlocal Electron-Phonon Couplings in K<sub>3</sub>picene and the Effect of Metallic Screening. *Physical Review B*, **86**, 075445. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.075445>
- [43] Giovannetti, G., Casula, M., Werner, P., Mauri, F. and Capone, M. (2014) Downfolding Electron-Phonon Hamiltonians from Ab Initio Calculations: Application to K<sub>3</sub>picene. *Physical Review B*, **90**, 115435. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.115435>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>