

钾掺杂对三联苯的超导特性探寻

高云 王仁树 邬小林 程佳 邓天郭 闫循旺 黄忠兵

Searching superconductivity in potassium-doped p-terphenyl

Gao Yun Wang Ren-Shu Wu Xiao-Lin Cheng Jia Deng Tian-Guo Yan Xun-Wang Huang Zhong-Bing

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 077402 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.077402

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.077402>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

杂质离子对有机共轭聚合物中极化子动力学性质的影响

[Dynamics of polarons in organic conjugated polymers with impurity ions](#)

物理学报.2016, 65(6): 067202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.067202>

共轭聚合物中均匀无序对极化子输运动力学的影响

[Effects of uniform disorder on polaron dynamics in conjugated polymers](#)

物理学报.2015, 64(6): 067201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067201>

基于电子顺磁共振的 ZnTPP 激发态及其 TEMPO 各向异性的研究

[Study on the excited states of zinc porphyrinogen and anisotropy of 2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxy by the technology of electron paramagnetic resonance](#)

物理学报.2014, 63(9): 097201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.097201>

功能层厚度对叠层有机电致发光器件出光性能影响的数值研究

[Influence of the functional layer thickness on the light output property of tandem organic light emitting diode: a numerical study](#)

物理学报.2013, 62(24): 247201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.247201>

基于连续性掺杂的高效全荧光白色有机电致发光器件的研究

[Highly efficient all fluorescent white organic light-emitting devices made by sequential doping](#)

物理学报.2013, 62(19): 197204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.197204>

钾掺杂对三联苯的超导特性探寻*

高云^{1)†} 王仁树¹⁾ 邬小林²⁾ 程佳¹⁾ 邓天郭²⁾ 闫循旺³⁾ 黄忠兵^{2)‡}

1)(湖北大学材料科学与工程学院, 武汉 430062)

2)(湖北大学物理与电子科学学院, 武汉 430062)

3)(安阳师范学院物理与电气工程学院, 安阳 455000)

(2015年11月27日收到; 2016年1月13日收到修改稿)

新型超导材料的设计合成及其超导机理的探索是目前凝聚态物理学领域的重要研究方向. 本文采用高真空热烧结方法制备了钾掺杂对三联苯粉末材料并表征了它们的晶体结构、分子振动、磁学及超导特性. X射线衍射图谱和拉曼光谱表明在烧结样品中除存在钾掺杂对三联苯和KH外, 还含有苯环重组的C₆₀和石墨成分. 拉曼光谱中部分峰位的红移进一步证实钾成功掺入对三联苯分子晶体中并将4s电子转移到C原子上. 零场冷却磁性测量结果表明: 多数样品在整个温度测量区间表现为居里顺磁性, 但少数样品呈现出抗磁性, 而且在17.86, 10.00和6.42 K三个温度点出现磁化率突降的反常行为, 其中17.86 K处的突降很可能源于钾掺杂C₆₀引起的超导转变, 而后两者可能与钾掺杂对三联苯导致的超导相关. 研究结果有助于理解金属掺杂芳香烃有机超导体这一新兴超导家族的晶体生长和物理特性, 同时也提供了一种低温制备C₆₀和石墨的新方法.

关键词: 有机超导体, 对三联苯, 钾掺杂, C₆₀

PACS: 74.70.Kn, 72.80.Le, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.65.077402

1 引言

超导材料由于其能源、信息、量子器件等先进技术方面的重要应用, 一直是物理学和材料学中的研究热点. 新型超导材料的设计、合成、超导机理的理解以及更高临界温度超导材料的探寻一直是凝聚态物理中的核心问题^[1-4]. 自从2010年日本Kubozono课题组在K掺杂苝(Picene)有机分子晶体中发现高达18 K的超导临界转变温度以来^[5], 芳香烃有机超导体这一新兴超导家族吸引了凝聚态物理学家的极大研究兴趣. 近几年来通过碱金属(K, Rb)、碱土金属(Ba, Sr)、以及稀土金属(Sm)等掺杂菲(phenanthrene)^[6-9]、苝(picene)^[5,10,11]、芳香蒽(coronene)^[12]以及1,2:8,9二苯并五苯(1,2:8,9-dibenzopentacene)等^[13]有机

分子晶体, 人们成功合成了多种芳香烃有机超导体. 该类超导体的一个显著特征是随着芳香烃分子尺寸的增大, 对应的最高超导临界转变温度 T_c 显著升高. 具体表现为按照菲、苝和1,2:8,9二苯并五苯排序, 苯环数目依次为3,5和7, 相应的最高 T_c 为5, 18和33 K^[13]. 该结果说明多环芳香烃有机超导体的超导特性与芳香烃分子尺寸关系密切, 在更大尺寸的芳香烃分子晶体中有望实现更高的超导临界转变温度. 理论研究结果表明该类超导体中存在较强的电子关联效应^[14,15]和电声子相互作用^[16,17], 这为理解其超导机理带来很大的困难.

尽管几个研究团队都报道了芳香烃有机超导电性的存在, 但是目前该领域的研究举步维艰, 实验研究方面存在的主要问题包括以下3个方面: 1) 已报道的超导样品中超导相的成分很小, 具体表现为制备的常规粉末样品超导屏蔽分数(supercon-

* 国家自然科学基金(批准号: 11574076, 91221103)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gaoyun@hubu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: huangzb@hubu.edu.cn

ducting shielding fraction) 小于5%, 从而难以排除杂质及晶界态等的影响, 而且很难确定超导成分的实际金属分子比例和晶体结构; 2) 样品在实验上的重复性和稳定性很差, 包括意大利和日本的多个课题组进行了重复试验, 但是对于同一金属分子合成比例的实验结果存在很大的分歧, 这给科学界确认芳香烃有机超导带来巨大的困难; 3) 合成的样品晶体质量差, 通常含有KH等杂质相, 难以根据X射线衍射峰位及强度确定K在有机分子晶体中的比例及占位位置, 造成这种困境的主要原因除了样品对气氛中水和氧的含量极为敏感外, 还与芳香烃有机分子晶体材料的多相性 (polymorphs) 有关.

为了推进芳香烃有机超导的研究进展, 一方面需要提高金属掺杂芳香烃分子晶体的质量, 从而确定出超导相的晶体结构和金属原子位置; 另一方面需要扩展金属掺杂芳香烃的材料范围, 积累更多的实验数据, 并确定出形成超导相的条件和影响超导特性的主要因素. 在过去的实验中发现的钾掺杂芳香烃有机超导材料均具有苯环共边的稠环芳香烃结构. 在本文中, 我们将报道钾掺杂非稠环芳香烃对三联苯的实验研究工作, 其中苯环通过单个C—C键连接. 研究表明: 合成样品的质量与实验条件紧密相关, 其中包含钾掺杂对三联苯和C₆₀的成分, 后者由脱氢后的对三联苯分子融合而成. 磁性测量结果显示少数样品中存在多个磁化率突降的反常行为, 可能与钾掺杂对三联苯和钾掺杂C₆₀引起的超导特征相关.

2 实验方法

实验采用高真空热烧结方法制备钾掺杂对三联苯粉末材料. 具体工艺如下: 首先是在水和氧含量均低于0.1 ppm的手套箱中将对三联苯 (sigma, ≥99.5%) 和钾 (Sinopharm Chemical Reagent, 99%) 按一定化学计量比 (钾原子: 对三联苯分子为3 : 1) 混合, 其中钾被切成了直径约1.5 mm的小块, 将混合后的样品装入直径10 mm的石英玻璃管中, 将石英管抽高真空到 1×10^{-4} Pa下用氢氧焰对管口进行烧结密封. 将密封好的石英管放置高真空退火炉中退火, 退火温度为170—260 °C, 退火时间为24 h或7 d后自然降温, 得到深黑色样品.

采用德国Bruker公司生成的D8-X射线衍射

仪对样品的晶体结构进行表征, 并用英国Renishaw公司的共聚焦显微拉曼光谱仪 (InVia Reflex) 对对三联苯及掺杂对三联苯进行拉曼光谱测试. 为了避免样品暴露在空气中与水和氧发生反应, 样品在手套箱中研磨成粉末后置于0.9—1.1 mm毛细管中, 用环氧树脂密封后进行测试. 测试采用的激光光源波长为785 nm, 激光强度0.5%.

样品的超导性能采用SQUID MPMS (Quantum Design) 测试系统通过测量样品在零磁场降温 (ZFC) 下磁化率和加场降温 (FC) 下磁化率的变化来确定. 将密封的样品在手套箱中打开称量后装入特定的胶管或胶囊中密封. 迅速放入SQUID进行测量. 降温到2.5 K, 加10 Oe (1 Oe = 79.5775 A/m) 测ZFC. 加场降温所加磁场强度为20 Oe.

3 实验结果与讨论

图1是纯对三联苯和钾按照3 : 1掺杂的对三联苯经过真空热烧结后的照片. 可以看到与钾掺杂菲相似, 钾与对三联苯经烧结后形成黑色粉末, 粉末颜色均匀, 无白色残留, 说明钾已经与对三联苯完全发生反应.

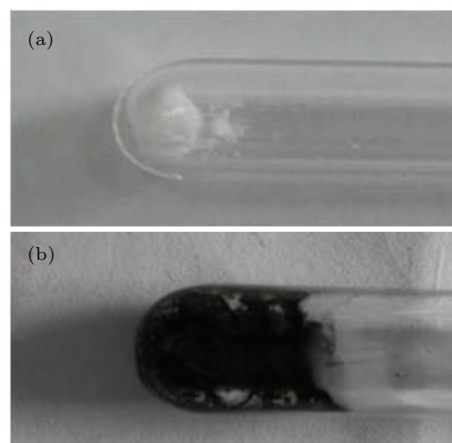


图1 (a) 纯对三联苯和 (b) 按照3 : 1钾掺杂的对三联苯经过真空热烧结后的照片

Fig. 1. Photographs of (a) pure and (b) 3 : 1 K-doped p-terphenyl after thermal annealing at vacuum.

图2为260, 240和170 °C不同退火温度下钾掺杂对三联苯产物的X射线衍射 (XRD) 图谱. 可以看出, 除了对三联苯附近的晶体衍射峰外, 还出现了KH相应的衍射峰, 对应于图中红色#标记, 这一现象与钾掺杂菲非常相似. KH的峰强在260

和 240 °C 烧结 24 h 较强, 170 °C 烧结 7 d 最弱, 这说明降低退火温度有利于抑制 KH 的生成. 考虑到对三联苯的熔点温度为 213 °C, 在低于熔点的 170 °C 烧结 7 d 依然可以产生 KH, 这说明 K 夺取三联苯中的氢的能力很强. 从图 2 还可以看出, 在 10.5° 附近出现了与 KH 和对三联苯明显不符的衍射强峰, 标志着其他杂相的出现. 结合 * 标记和 C₆₀ 的 PDF 标准卡, 我们发现样品中新出现的 3 个衍射峰与 C₆₀ 的 3 个最强峰相一致, 可以判断在烧结样品中产生了 C₆₀. 生成 C₆₀ 含量由高到低依次为 170 °C 烧结 7 d、240 和 260 °C 烧结 24 h 的样品.

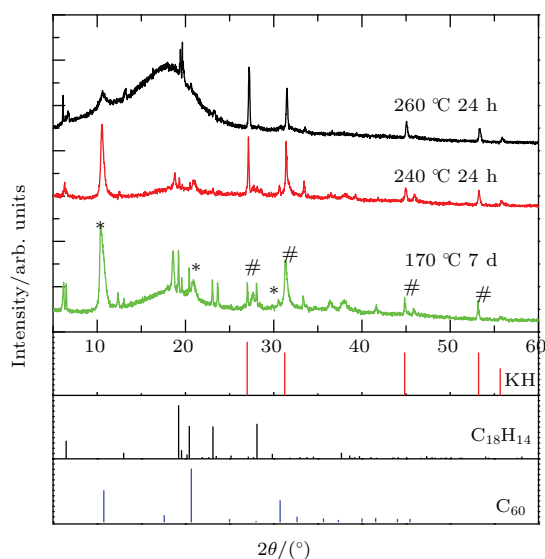


图 2 (网刊彩色) 260, 240 和 170 °C 三个烧结温度下钾掺杂对三联苯的 XRD 图谱, 其中, # 号和 * 号分别代表 KH 和 C₆₀ 对应的峰值位置; 图的下方给出 PDF 标准卡上 KH、对三联苯、C₆₀ 的峰值位置

Fig. 2. (color online) The XRD spectra of K-doped p-terphenyl annealed at 260, 240 and 170 °C. The symbols # and * stand for the XRD peaks of KH and C₆₀, respectively. The peaks of KH, p-terphenyl and C₆₀ in the PDF card are shown in the bottom for comparison.

根据文献 [18—21] 报道, 可以采用热分解方法由芳香烃碳氢化合物制备 C₆₀. 通过芳香烃化合物在高温燃烧或者硫化, 氧或硫夺去了芳香烃中的氢原子, 去氢后的分子由于边缘碳原子具有悬挂键因而容易发生分子间的重组从而形成更大的碳团簇. 分析表明 [22]: 当团簇的碳原子数高于 20 时, 苯环有一定的概率发生断键重组为含五元环的稳定结构, 使得团簇边缘的悬挂键数目趋于最低; 当团簇的碳原子数增大到 60 个时, 极易形成悬挂键数目为零的最稳定 C₆₀ 结构. 未发生苯环重组的碳团簇由垂直于苯环面的 p_z 轨道相互成键, 从而形成较

为稳定的石墨结构. 由于缺少生长衬底, 样品难以形成单层的石墨烯. 在实验中, 高活性的 K 原子在低温条件下就可以夺取三联苯中的氢, 达到与高温氧化或硫化相似的去氢作用, 后续的分子间重组形成 C₆₀ 过程与已报道的结果 [18] 类似. 实验结果表明: 由于钾原子的高活性, C₆₀ 可以在较低的温度 170 °C 下形成, 远远低于用热分解碳氢化合物制备 C₆₀ 所需的 1000 °C 以上的高温. 这是第一次在钾掺杂的芳香烃结构中发现 C₆₀ 的形成, 为合成 C₆₀ 提供了一种新方法.

对于对三联苯所对应的 XRD 峰, 可以看到, 位于 6.49° 的 (001) 面衍射峰在 260 和 170 °C 退火的样品中发生了劈裂, 新衍射峰峰位向左偏移了 0.4°. 我们采用第一性原理计算了 3 个钾原子掺杂对三联苯所形成的分子晶体, 发现其衍射峰峰位相对未掺杂样品有少量左移. 这说明我们观察到的峰位的劈裂源于钾在对三联苯中的掺杂. 有趣的是在 240 °C 退火的样品中没有观察到 (001) 面衍射峰的劈裂, 这说明钾在对三联苯中的占据掺杂并结晶对烧结温度和退火过程非常敏感.

图 3(a) 为纯对三联苯的拉曼光谱, 其频谱模式及相应的频率与文献中的报道相一致. 图 3(b) 为钾掺杂对三联苯在 260 °C 退火样品的拉曼光谱. 表 1 列出了纯的和钾掺杂对三联苯相应的拉曼模式频率的峰位及对比. 可以看到, 钾掺杂三联苯的拉曼光谱相对纯对三联苯表现出了很大的不同. 表 1 还列出了相应拉曼峰位的比较. 在三联苯相应的 12 个峰中, 在钾掺杂拉曼光谱中仅保留了 6 个, 另外出现了 3 个对三联苯中不存在的峰, 分别位于 1471, 1345 和 582 cm⁻¹. 此外, $\nu(\text{CC})(1595 \text{ cm}^{-1})$ 和 $\nu_s(\text{CC})(1606 \text{ cm}^{-1})$ 两个相近的拉曼峰在钾掺杂样品中趋向于合并成一个峰位 (1588 cm⁻¹). 这些结果均与采用液氨法制备的钾掺杂三联苯在 120 °C 下退火 36 h 所得到的拉曼光谱相一致 [23], 文献 [23] 认为这 3 个新出现的拉曼峰源于钾掺杂对三联苯. 我们注意到钾掺杂的对三联苯样品的拉曼光谱中的 $\nu(\text{CC})$ 谱峰向短波数方向偏移 7 个波数, $\gamma(\text{CCH})$ 谱峰也向短波数方向偏移了 8 个波数. 这说明在钾掺杂的样品中发生了声子软化, 意味着钾成功掺杂到对三联苯中并将 4 s 电子转移到 C 原子上. 其他部分相应对三联苯拉曼峰位的消失可能是因为样品晶体质量较差导致拉曼峰强度较弱, 淹没在背底噪声中. 由于在 XRD 样品中观察到了 C₆₀

表1 纯对三联苯和钾掺杂对三联苯相应的拉曼模式频率的峰位及对比

Table 1. Comparison of Raman peaks and frequencies of pure and K-doped p-terphenyl.

Number	Assignment	ω/cm^{-1} (p-terphenyl)	ω/cm^{-1} (K ₃ p-terphenyl)
1	$\delta(\text{CC})$	232	229(-3)
2	$\delta(\text{CC})$	329	—
3	$\gamma(\text{CC})$	617	—
4	—	—	582
5	$\delta(\text{CC})$	776	—
6	$\gamma(\text{CCH})$	995	987(-8)
7	$\gamma(\text{CH})$	1009	1009
8	$\gamma(\text{CC})$	1042	—
9	$\delta(\text{CC})$	1171	1171
10	$\delta(\text{CH})$	1222	1222
11	$\nu_s(\text{CC})$	1277	—
12	—	—	1345
13	—	—	1471
14	$\nu(\text{CC})$	1595	1588(-7)
15	$\nu_s(\text{CC})$	1606	—

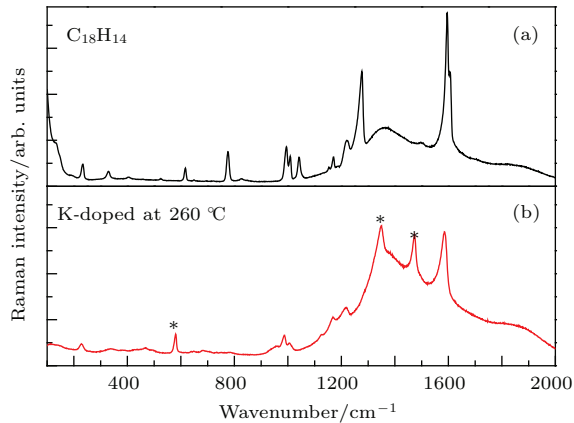


图3 (网刊彩色) (a) 纯对三联苯和 (b) 钾掺杂对三联苯在 260 °C 退火样品的拉曼光谱图

Fig. 3. (color online) Raman spectra of samples annealed at 260 °C: (a) Pure p-terphenyl; (b) K-doped p-terphenyl.

的存在, 我们也对比了 C₆₀ 及其他碳原子结构所对应的拉曼峰. 文献报道 C₆₀ 的最强拉曼光谱峰位于 1469 cm⁻¹ 附近 [24,25], 非常接近我们所观察到 3 个多余的峰之一 (1471 cm⁻¹), 这进一步证明合成样品中的确存在 C₆₀ 的成分. 当金属掺入 C₆₀ 时, C₆₀ 分子振动模将发生软化 [26]. 对于石墨的拉曼光谱,

文献报道存在 D 模 (1351 cm⁻¹, 相应于石墨中边缘含悬挂键碳原子的振动) 和 G 模 (1584 cm⁻¹), 这与我们实验中得到的两个拉曼谱峰 1345 cm⁻¹ 和 1588 cm⁻¹ 相接近, 说明在实验中也生成了石墨的成分. 我们实验中得到较强的 1351 cm⁻¹ 峰说明生成的石墨中存在大量的悬挂键, 这也为我们前面推测 C₆₀ 生成是由去氢苯环聚合而成提供了依据. 石墨中的 G 模与对三联苯的 V(cc) 模类似, 均来源于 sp² 杂化成键碳原子的振动, 但由于它们的位置非常靠近, 因而图 3 (b) 中的 1588 cm⁻¹ 峰实际包含了多个振动模式.

采用 SQUID 对钾掺杂对三联苯的样品进行了零场和加场冷却磁化率的测量. 170 和 240 °C 退火的样品磁化率均为正值, 且随温度的下降而增大, 表现为居里顺磁性质, 如图 4 (a) 中样品 A 和 B 所示. 在 260 °C 退火的样品中, 少数样品出现了抗磁特性. 图 4 (b) 给出了抗磁性能最强的样品的 ZFC

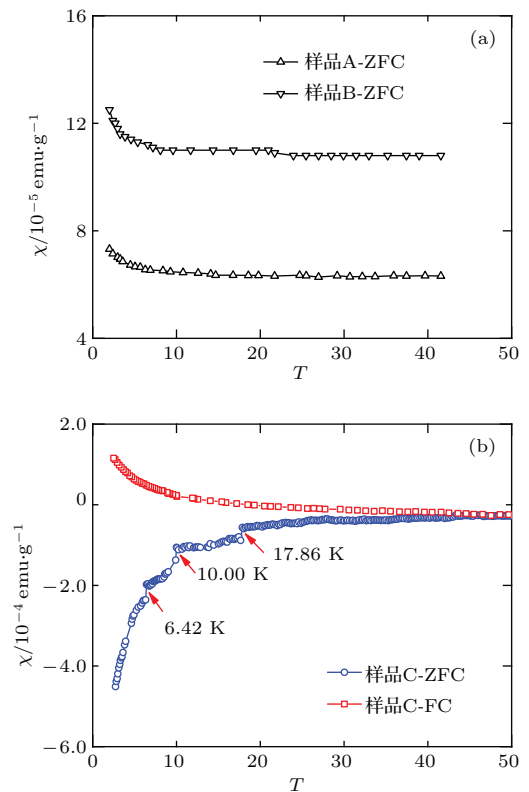


图4 (网刊彩色) ZFC 和 FC 冷却样品磁化率随温度的变化 (a) 170 和 240 °C 退火的代表样品 A 和 B; (b) 260 °C 退火后显示超导特性的样品 C

Fig. 4. (color online) Magnetization curves of the samples cooled under zero and 20 Oe magnetic field as a function of temperature: (a) Samples A and B annealed at 170 and 240 °C, respectively; (b) sample C annealed at 260 °C, which shows magnetic anomalies.

磁化率及在加了 20 Oe 的 FC 磁化率随温度的变化. 在 ZFC 曲线中可以看到磁化率在 17.86, 10.00 和 6.42 K 三个位置出现了明显的突然下降. 这种特殊信号的出现可能由磁性杂质或者是电子形成库珀对而对外磁场的屏蔽引起. 在过去的文献中报道钾掺杂 C₆₀ 样品在 260 °C 退火后存在超导特性, 其超导临界温度点为 18 K [27], 而钾掺杂石墨的最高超导临界温度约为 3 K [28]. 理论计算发现 C₆₀ 的超导转变温度主要取决于声子谱中高频成分的贡献, 而超导能隙的增加主要取决于声子谱中低频成分的贡献 [29]. 我们在 XRD 图谱和拉曼光谱中证实钾掺杂的对三联苯中经退火生成了 C₆₀. 因此, 这里观察到的约为 18 K 的反常温度点极有可能对应于样品中钾掺杂 C₆₀ 引起的超导转变, 其相应的超导分数比为 0.06%. 对于 10.00 和 6.42 K 相应的磁化率反常行为, 目前还没有类似的报道, 我们认为这有可能来源于钾在对三联苯中的掺杂以及晶界态. 样品在 20 Oe 有场降温磁化率曲线转变成了顺磁状态, 说明在 20 Oe 磁场下, 材料中可能存在的超导配对已经被破坏.

为了证实我们的猜测, 我们采用第一性原理计算了 3 个钾原子在对三联苯中掺杂的能带图, 如图 5 (a) 所示. 图 5 (b) 为相应掺杂晶体的布里渊区示意图. 由能带图 5 (a) 可以看到, 费米能级已经进入了导带 (由对三联苯分子的最低和次低分子轨道扩展而成) 能级, 意味着 3 个钾原子在对三联苯中掺杂表现为金属特性. 这为我们样品中测得低于 18 K 的可能超导临界转变温度提供了有力的支持.

与其他观测到的有机超导样品一样, 尽管我们在部分样品中测到了磁化率反常温度点的存在, 但样品自身也很难重复. 测到的磁化率突变值很小, 说明其中可能的超导相比比例极低. 在 260 °C 退火样品中, XRD 显示较强的 KH 峰, 而 C₆₀ 和钾掺杂对三联苯相应的峰强极弱, 说明并没有形成很好的晶体结构, 这直接影响了确定超导相的可靠性. 值得指出的是, 由于样品对水和氧极其敏感, 取样、装样以及测量环境对测量结果影响很大, 因而在低温烧结的样品中未观测到抗磁信号及磁化率反常行为并不能排除高真空状态下生成超导相的可能.

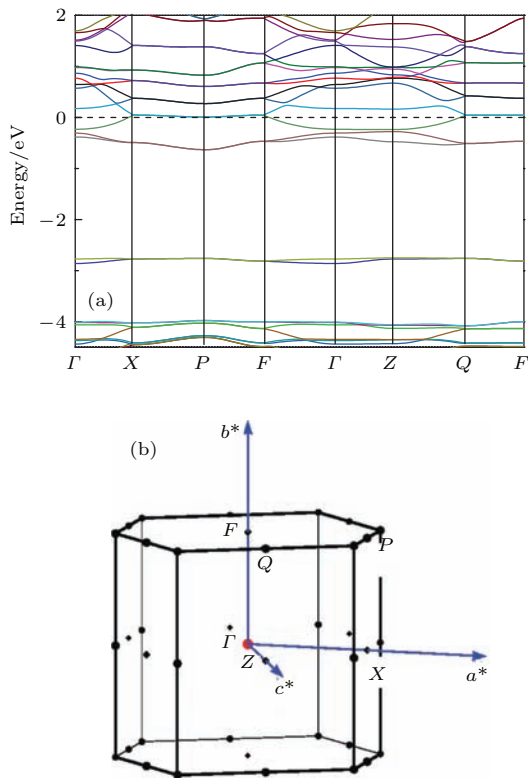


图 5 (网刊彩色) (a) 第一性原理计算所得 3 个钾原子在对三联苯中掺杂的能带图; (b) 相应掺杂晶体的布里渊区示意图

Fig. 5. (color online) (a) Electronic structure of 3 K-doped p-terphenyl calculated by *ab initio*; (b) schematic diagram of Brillouin zone.

4 结 论

本文采用高真空热烧结法成功制备了钾掺杂对三联苯粉末样品并发现其中含有 C₆₀ 和石墨成分. 掺杂样品的拉曼光谱中出现了 3 个新的拉曼峰, 其中 1471 和 1345 cm⁻¹ 处的峰分别对应于 C₆₀ 和石墨. 此外, 部分对三联苯拉曼峰位的红移说明钾将 4 s 电子转移到 C 原子后引起了三联苯分子振动频率的软化. 零场冷却磁化率的测量观测到少数样品中存在 3 个磁化率突降的反常温度点, 其中 17.86 K 很可能源于钾掺杂 C₆₀ 引起的超导转变, 而 10.00 和 6.42 K 可能与钾在对三联苯中的掺杂和晶界掺杂相关. 相应的第一性原理计算结果表明: 3 个钾原子掺杂到一个对三联苯分子中, 其能带结构显示为金属特性, 说明了其存在超导转变的可能性. 在后续的研究工作中, 我们将进一步改进样品的制备方法, 提高晶体质量, 并结合多种实验测量方法确定超导相及其晶体结构和电子结构.

参考文献

[1] Li Z C, Lu W, Dong X L, Zhou F, Zhao Z X 2010 *Chin. Phys. B* **19** 026103

- [2] Shen S J, Ying T P, Wang G, Jin S F, Zhang H, Lin Z P, Chen X L 2015 *Chin. Phys. B* **24** 0117406
- [3] Zheng X J, Huang Z B, Zou L J 2015 *Chin. Phys. B* **24** 017404
- [4] Ma L, Yu W Q 2013 *Chin. Phys. B* **22** 087414
- [5] Mitsuhashi R, Suzuki Y, Yamanari Y, Mitamura H, Kambe T, Ikeda N, Okamoto H, Fujiwara A, Yamaji M, Kawasaki N, Maniwa Y, Kubozono Y 2010 *Nature* **464** 76
- [6] Wang X F, Liu R H, Gui Z, Xie Y L, Yan Y J, Ying J J, Luo X G, Chen X H 2011 *Nature Commun.* **2** 507
- [7] Wang X F, Yan Y J, Gui Z, Liu R H, Ying J J, Luo X G, Chen X H 2011 *Phys. Rev. B* **84** 214523
- [8] 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 2012 *J. Phys.- Condens. Matter* **24** 345701
- [9] Artioli G A, Hammerath F, Mozzati M C, Carretta P, Corana F, Mannucci B, Margadonna S, Malavasi L 2015 *Chem. Commun.* **51** 1092
- [10] 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, Kubozono Y 2012 *Phys. Rev. B* **86** 214507
- [11] Teranishi K, He X, Sakai Y, Izumi M, Goto H, Eguchi R, Takabayashi Y, Kambe T, Kubozono Y 2013 *Phys. Rev. B* **87** 060505(R)
- [12] Roth F, Bauer J, Mahns B, Büchner B, Knupferet M 2012 *Phys. Rev. B* **85** 014513
- [13] Xue M, Cao T, Wang D, Wu Y, Yang H, Dong X, He J, Li F, Chen G F 2012 *Sci. Rep.* **2** 389
- [14] Huang Z B, Zhang C, Lin H Q 2012 *Sci. Rep.* **2** 922
- [15] Giovannetti G, Capone M 2011 *Phys. Rev. B* **83** 134508
- [16] Subedi A, Boeri L 2011 *Phys. Rev. B* **84** 020508(R)
- [17] Casula M, Calandra M, Profeta G, Mauri F 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 137006
- [18] Taylor R, Langley G J, Kroto H W, Walton D R 1993 *Nature* **366** 728
- [19] Howard J B, McKinnon J T, Johnson M T 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 6657
- [20] Howard J B, Lafleur A L, Makarovskiy Y 1992 *Carbon* **30** 1183
- [21] Baum T, Loeffler S, Loeffler P 1992 *Phys. Chem.* **96** 841
- [22] Smalley R E 1992 *Accounts. Chem. Res.* **25** 98
- [23] Peres L O, Siesser M, Froyer G 2005 *Synthetic Met.* **155** 450
- [24] Fu Y C, Jin Y F 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 104909
- [25] Zheng R H, Wei W M, Sun Y Y, Shi Q 2012 *Vib. Spectrosc.* **58** 133
- [26] Xiong Y M, Sun Z, Chen X H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 304 (in Chinese) [熊奕敏, 孙哲, 陈仙辉 2001 物理学报 **50** 304]
- [27] Hebard A F, Rosseinsky M J, Haddon R C, Murphy D W, Glarum S H, Palstra T M, Ramirez A P, Kortan A R 1991 *Nature* **350** 600
- [28] Belash I T, Bronnikov A D, Zharikov O V, Palnichenko A V 1990 *Synthetic Met.* **36** 283
- [29] Yan D D, Wang Z J, Xu T F, Li W Z 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 1159 (in Chinese) [严大东, 王志坚, 徐铁峰, 李文铸 1994 物理学报 **43** 1159]

Searching superconductivity in potassium-doped p-terphenyl*

Gao Yun^{1)†} Wang Ren-Shu¹⁾ Wu Xiao-Lin²⁾ Cheng Jia¹⁾ Deng Tian-Guo²⁾
Yan Xun-Wang³⁾ Huang Zhong-Bing^{2)‡}

1) (Faculty of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

2) (Faculty of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan 430062, China)

3) (Faculty of Physics and Electronic Engineering, Anyang Normal University, Anyang 455000, China)

(Received 27 November 2015; revised manuscript received 13 January 2016)

Abstract

Searching new superconducting materials and understanding their superconducting mechanisms are the important research directions in the condensed matter physics study. The recent discovery of aromatic hydrocarbon superconductors, including potassium-doped picene, phenanthrene and dibenzopentacene, has aroused considerable research interest of physicists and materials scientists.

In this work, potassium-doped p-terphenyl is grown by sealing potassium and p-terphenyl with a mole ratio of 3 : 1 in high-vacuum glass tube and then annealed at 170 °C for 7 days or at 240 and 260 °C for 24 h. The crystal structure, molecular vibration, and magnetic property are characterized by using X-ray diffraction, Raman scattering, and superconducting quantum interference device. The combination of X-ray diffraction spectrum and Raman spectrum shows that besides potassium-doped p-terphenyl and KH, there exist C₆₀ and graphite in annealed sample, which are found for the first time in the metal-doped aromatic hydrocarbon. Owing to the presence of potassium with high chemical activity, the C—H bond can be broken, resulting in dehydrogenated p-terphenyl with dangling bonds. Consequently, the recombination of dehydrogenated p-terphenyl will form graphite and C₆₀. In addition, the red-shifts of partial peaks of p-terphenyl in Raman spectrum demonstrate that 4 s electron of doped potassium is transferred to C atom.

For the samples annealed at 170 and 240 °C, Curie paramagnetic behaviors are observed in the whole temperature region. On the other hand, in one of the samples annealed at 260 °C, there exist three anomalous sharp decreases respectively at 17.86, 10.00 and 6.42 K in the zero-field cooling magnetic measurement. Previous studies indicated that the superconducting transition temperatures of potassium-doped C₆₀ and potassium-doped graphite are about 18 K and 3 K. Therefore, it is reasonable to attribute the anomalous sharp decrease at 17.86 K to being produced by potassium-doped C₆₀, while the anomalous sharp decreases at 10.00 and 6.42 K, which have not been reported yet, may be produced by potassium-doped p-terphenyl. The first principles calculations show that potassium-doped p-terphenyl lies in the metallic state, which can form superconductivity due to the electron-phonon interaction. Our results are useful for understanding the crystal growth and physical properties of metal-doped aromatic hydrocarbon organic superconductors. Furthermore, our findings provide a new routine to synthesizing C₆₀ and graphite at low temperature.

Keywords: organic superconductor, p-terphenyl, potassium-doped, C₆₀

PACS: 74.70.Kn, 72.80.Le, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.65.077402

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11574076, 91221103).

† Corresponding author. E-mail: gaoyun@hubu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: huangzb@hubu.edu.cn