

《物理学报》创刊 90 周年

芳香超导体: 电-声耦合与电子关联*

钟国华¹⁾ 林海青^{2)†}

1) (中国科学院深圳先进技术研究院, 深圳 518055)

2) (浙江大学物理学院, 杭州 310058)

(2023 年 11 月 3 日收到; 2023 年 11 月 25 日收到修改稿)

芳香超导体是近年来发现的一类新型高温超导体, 超导转变温度随芳香分子尺寸的增大而升高, 这引起了的实验和理论研究的广泛关注. 关于其超导特性的驱动机制是电-声耦合还是电子关联效应等相关问题吸引了国内外研究组的极大兴趣. 本文简述了芳香超导体的研究进展, 介绍了金属掺杂芳香化合物后展现出的丰富超导现象, 从电-声耦合和电子关联角度, 讨论了国内外研究组对芳香化合物超导性的理解, 及其对探索具有更高转变温度的芳香高温超导体的意义, 最后介绍了目前领域内面临的挑战.

关键词: 芳香超导体, 超导电性, 电-声耦合, 电子关联**PACS:** 74.70.Kn, 74.25.Dw, 63.20.kd, 71.27.+a**DOI:** 10.7498/aps.72.20231751

1 引言

自从 1911 年发现超导现象后, 110 年来, 室温超导电性一直被认为是科学桂冠上最璀璨的明珠之一. 在探索室温超导体或提升超导转变温度 (T_c) 的研究历程中, 发现了众多的元素单质、合金和化合物以及表界面等特殊结构超导体. 目前普遍接受的, 在常压下 T_c 最高的体系是铜氧化物材料, 常压下 Hg-Ba-Ca-Cu-O 体系的 T_c 可以达到 135 K^[1]. 氢化物是近年来发现的一种新型高温超导材料, 具有氢原子笼型结构的金属氢化物可以实现近室温 (比如 LaH₁₀ 的 T_c 为 250—260 K^[2,3]) 的超导电性, 但是该超导电性的实现通常需要 150 GPa (150 万个大气压) 以上的压强. 这样苛刻的条件即便是在实验室都非常难以实现, 更谈不上在日常环境下的实现和应用. 因此, 发现常规环境下的室温或高温超导 (比如高于液氮沸点) 仍是人们急切渴望的.

在众多超导材料体系中, 有机超导体备受关注, 因为我们的生活离不开有机物, 且有机物处处可见. 如果能发现和人体组织接近的有机高温超导材料, 那么这将是一件有意义的事情, 会更加促进超导的应用. 物理学家 Little 教授^[4] 和诺贝尔物理奖获得者 Ginzburg 教授^[5] 在 20 世纪 60 年代理论预言, 有机材料将是室温超导体的候选. 但是早期的实验研究发现, 有机超导体的 T_c 最高仅有 14 K 左右^[6], 且是在一定压力下实现的, 直到 2010 年后有机超导体的转变温度才有明显提升. 先是 2010 年, 日本的 Kubozono 教授团队^[7] 报道了一种新型的有机超导体, 碱金属掺杂的蒽 (picene, C₂₂H₁₄) 分子固体, T_c 可以达到 18 K, 这种超导体的母体是芳香分子结构. 随后, 中国科学技术大学的陈仙辉院士团队^[8] 报道了金属掺杂的菲 (phenanthrene, C₁₄H₁₀) 分子固体的 T_c 为 5 K 左右, 虽然超导转变温度不是很高, 但是这个工作进一步给出了稠环芳香化合物具有超导现象的实验证据. 2012 年, 中国科学院物理研究所陈根富课题组^[9]

* 国家自然科学基金 (批准号: 12088101, 12074401) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hqlin@zju.edu.cn

进一步报道了金属掺杂 1, 2:8, 9-二苯并五苯 (1, 2:8, 9-dibenzopentacene, $C_{30}H_{18}$) 分子固体的 T_c 可以达到 33 K, 掺杂后的芳香化合物的转变温度被大幅提升. 如图 1(a), 研究初步指出了金属掺杂芳香化合物的 T_c 最大值随有机分子的苯环数增加而升高, 这些实验结果预示着一类新的有机超导体被发现, 也使 Little 和 Ginzburg 的预言向现实迈进了一大步. 随后, 众多的关于芳香超导体的实验和理论研究被报道, 比如发现更多稠环芳香分子晶体可以展现出超导电性, 同时掺杂的金属可以是碱金属、碱土金属, 甚至是稀土金属等. 本文将简述芳香超导体的研究现状, 重点从电-声耦合和电子关联两个方面来讨论芳香超导体的超导特性.

2 丰富的超导相

不同芳香分子固体在金属掺杂下展现了丰富的超导现象. Kubozono 等^[7] 和陈根富等^[9] 分别从实验中观察到芳香分子固体在金属掺杂下可以产生多个超导相或物理态的现象. 比如在钾掺杂的苝中, 随着钾金属掺杂浓度的变化, 体系分别展现出了居里顺磁、泡利顺磁和超导 3 种物理行为, 超导相中的 T_c 也在 6.5—18 K 的范围内变化, 存在 7 K 左右的低超导相和 18 K 左右的高超导相^[7]; 在钾掺杂的六苯并苯 (coronene, $C_{24}H_{12}$) 中, T_c 在 3.5—15 K 范围内变化^[10]; 在钾掺杂的 1, 2:8, 9-二苯并五苯中, T_c 也是随着钾掺杂浓度的变化在 5—33 K 的范围内展现出低、中和高多个超导相的特

征^[9]. 另外, Kubozono 研究组^[10] 在金属掺杂的六苯并苯中观察到的最高超导转变温度为 15 K, 这个 6 苯环体系的 T_c 最高值略低于 5 苯环体系的最大值 18 K, 这好像预示着芳香化合物中的 T_c 最大值不是简单的随苯环数增加而升高.

针对掺杂芳香化合物中的超导特性, 我们与作者^[11] 系统地研究了金属掺杂的一系列芳香碳氢化合物. 首先通过钾掺杂苯 (C_6H_6) 分子晶体, 理论预测其 T_c 约为 6.2 K, 指出作为芳香碳氢化合物的基本单元——苯分子固体——在掺杂下也是超导的. 接着在钾掺杂的萘 ($C_{10}H_8$, 双苯环体系) 中也预测了 5.8 K 的超导性, 以及在钾掺杂的其他多苯环体系中也存在 7 K 以下的低超导电性. 综合所有研究数据, 如图 2 所示, 我们对芳香化合物的超导电性给出了一个清晰的描述. 在金属掺杂的稠环芳香碳氢化合物中, 都存在一个 T_c 在 5—7 K 范围的低超导相, 这是一个共性; 对于少苯环体系 (如苯、萘、菲、屈晶体), 只存在 5—7 K 的低 T_c 相, 而在多苯环体系 (如苝、六苯并苯等苯环数为 5 以上的) 存在多个超导相的现象; 在多苯环体系中 T_c 最高值不仅依赖于苯环数的多少, 更是取决于有机分子的链长尺寸.

我们基于掺杂后的形成焓数据分析了不同超导相对应金属掺杂浓度^[11], 发现在金属掺杂的不同芳香化合物中均存在一个稳定的约 2 电子 (相对每个有机分子) 掺杂相, 且在短链芳香分子晶体中只存在这一个 2 电子掺杂的稳定相; 而在长链芳香分子晶体中, 随着金属化学势的变化除了存在

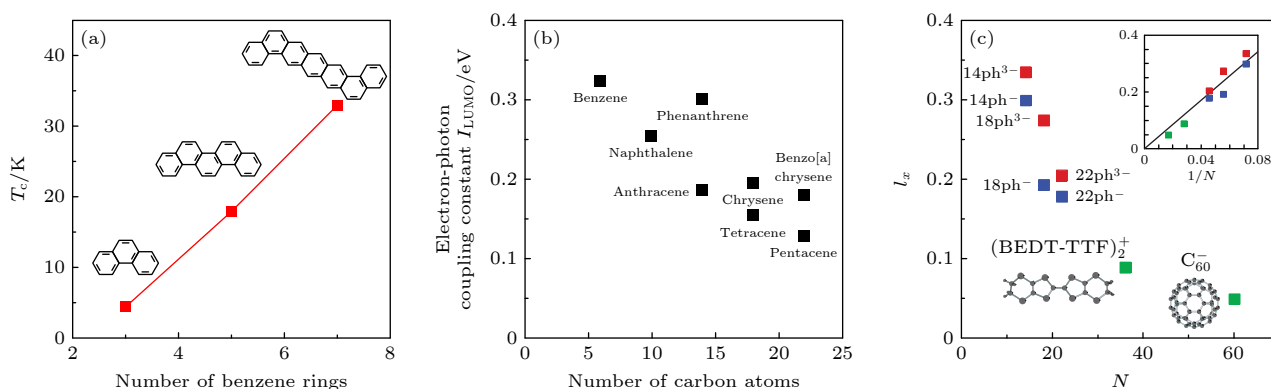


图 1 (a) 超导转变温度 T_c 与芳香分子晶体中有机分子所含苯环数的关系^[9]; (b) 电-声耦合常数随有机分子中碳原子数的变化^[12]; (c) 电-声相互作用随有机分子中碳原子数的变化, 插图表示电-声相互作用与碳原子倒数呈线性关系^[13]

Fig. 1. (a) The relationship between the superconducting transition temperature T_c and the number of benzene rings in organic molecules in aromatic molecular crystals^[9]; (b) the variation of the electron-phonon coupling constant with the number of carbon atoms in organic molecules^[12]; (c) the electron-phonon interaction varies with the number of carbon atoms in organic molecules, and the inset shows a linear relationship between the electron-phonon interaction and the reciprocal of carbon atoms^[13].

2 电子的掺杂稳定相, 还存在其他多电子的掺杂稳定相, 比如 3 电子 (相对每个有机分子) 掺杂的稳定相. 这就是说在所有芳香碳氢化合物中均存在一个低 T_c 超导相, 而在长链体系中可以存在多个超导相的原因之一.

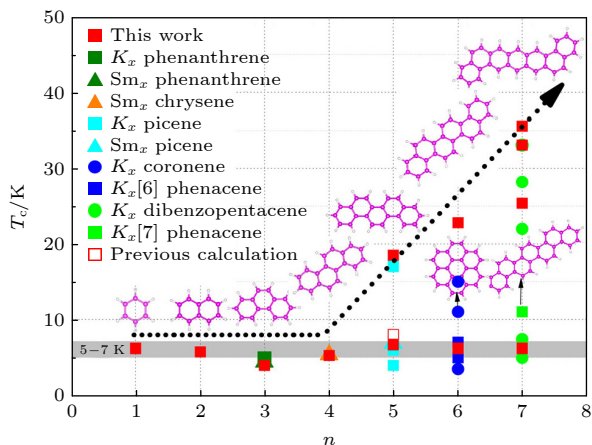


图 2 各种芳香分子晶体在金属掺杂后的超导转变温度 T_c 随苯环数 n 的变化^[11], 灰色区域暗示了 5—7 K 的超导转变温度区间, 实心红色方块表示林海青等^[11] 的预测结果, 而空心红色方块表示 Casula 等^[14] 的预测结果, 其他数据来自实验

Fig. 2. The superconducting transition temperature T_c of aromatic molecular crystals doped by metal varies with the number of benzene rings n ^[11]. The gray area indicates a superconducting transition temperature region of 5—7 K. The solid red squares represent the prediction results of Lin et al.^[11], while the hollow red squares represent the prediction results of Casula et al.^[14]. Other data come from experiments.

3 超导机制

理论研究方面, 上述超导现象的驱动机制也被深入地研究. 超导体的超导机制有多种, 迄今也没有统一的理论描述. 对于芳香超导体的超导机理研究主要聚焦在电-声耦合机制和关联电子态两个方面. 基于 BCS 基础理论的电-声耦合机制是较早被认可并用来解释一些超导现象的, 并且近年来在氢化物中被成功用来预测和发现了一些高温超导现象. 在不考虑分子间耦合的情况下, Kato 等^[12,13] 发现随着芳香分子的苯环数增加, 电-声耦合作用几乎是单调下降的, 这与前面提到的金属掺杂后芳香分子固体的 T_c 最大值近似随着苯环数增加而升高相矛盾. Casula 等^[14] 采用电-声耦合机制预测的 K_3 picene 的 T_c 为 3—8 K, 这与实验中可以观察约 18 K 的超导性也不一致. 与此同时, Giovan-

netti 和 Capone^[15] 以及 Kim 和 Min^[16] 理论预测 K_3 picene 体系中存在较强的电子关联效应. 这暗示芳香超导体可能类似掺杂富勒烯 (C_{60})^[17], 是强关联超导体.

3.1 电-声机制

针对掺杂芳香化合物中的超导特性和其中可能存在的电-声耦合机制与电子关联效应, 我们也进行了系统研究^[11], 并发现掺杂金属后费米能级处的电子态密度有一定的规律性. 比如: 在约 2 个电子的掺杂浓度下, 每个芳香体系在费米能级上的电子态密度较低, 且起伏不大, 具有可比性; 而在 3 电子的掺杂浓度下, 费米能级处的电子态密度值较大, 且有随苯环数增多而增大的趋势.

在约 2 个电子的掺杂浓度下, 理论预测为中等强度的电-声相互作用, T_c 不随着苯环数增多而有较大的起伏, 在 5—7 K 的小范围内变化. 比如 $K_2C_6H_6$, 电-声耦合常数 (λ) 为 0.67, T_c 为 6.2 K; 带少量电荷的 $K_2C_{10}H_8$ 的 λ 为 0.64, T_c 为 5.8 K^[11]; 带少量电荷的 $K_2C_{18}H_{12}$ 的 λ 约为 0.6, T_c 为 5 K^[18]; 带少量电荷的 $K_2C_{22}H_{14}$ 的 λ 为 0.7, T_c 约为 7 K; $K_2[6]$ phenacene 和 $K_2[7]$ phenacene 的 λ 也为 0.6—0.7, T_c 为 6.5 K^[11]. 通过电-声耦合机制预测的超导转变温度与实验观察到的低超导电性吻合, 这表明电-声耦合机制主导了芳香碳氢化合物中的低 T_c 超导相, 且电-声机制足以描述系统中的低超导相.

对于长链体系中的高 T_c 超导相, 我们与合作者^[11] 指出其对应于 3 个电子的掺杂情况, 因为 3 电子掺杂的稳定化学势区间比较窄, 所以在长链体系中高 T_c 相的稳定性较差, 比较难以观察到. 3 个电子掺杂下的费米能级处的电子态密度值明显大于 2 个电子掺杂的情况, 这导致了比 2 电子掺杂稍强的电声相互作用, 比如在 K_3 picene 中 λ 约为 0.73, $K_3[6]$ phenacene 的 λ 约为 0.86, K_3 1, 2:8, 9-dibenzopentacene 的 λ 约为 0.98. 可以看出, 高掺杂浓度下 (如 3 个电子的掺杂), 在长链芳香化合物中的电-声相互作用是随着有机分子链的尺寸增大而增强的.

我们的研究观点与 Kato 等^[12,13] 的理论预测的不同点在于, Kato 等^[12,13] 在研究电-声耦合作用时, 仅考虑了有机分子内部的作用, 而舍去了有机分子之间的耦合作用, 所以其得到了电-声耦合作用随着有机分子链尺寸增大而减弱的结论. 而芳香

分子晶体内多是分子共轭的形式存在的,存在着较强的分子间耦合作用,理论研究也证实分子间的电-声耦合贡献是相当大而不可忽略的^[14].在考虑分子间耦合作用的情况下,对于低浓度掺杂,比如约2个电子掺杂,存在相对较弱的电-声耦合作用,且这种电-声耦合作用强度在2个电子掺杂时随着芳香分子的尺寸变化不大.对于高浓度掺杂,比如3个电子掺杂,电-声耦合作用随着有机分子链尺寸增大而增强.

3.2 电子关联效应

研究表明,对于高掺杂浓度和高 T_c 相,基于电-声机制,预测的 K_3 picene的 T_c 只有8 K^[14],而 K_3 1, 2:8, 9-dibenzopentacene的 T_c 只有22 K^[11],分别低于实验观察到的18 K^[7]和33 K^[9].暗示在长链体系中,电-声耦合机制不足以驱动高 T_c 相的产生,必然存在其他协同机制,比如电子关联效应.

我们与合作者^[11]通过两种方法研究了芳香碳氢化合物中存在的电子交换关联效应.一是杂化密度泛函(HSE)方法:因为芳香碳氢体系主要表现为sp价电子特征,系统中的电子-电子交换相互作用强于关联作用,因此采用HSE方法可以较为准确地描述sp电子结构特征;通过比较复现芳香晶体实验带隙所需的电子-电子精确交换作用参数 v 的大小来确定体系电子-电子交换作用的强弱.如表1,可以发现随着有机分子链的尺寸增大,获得与实验相同的带隙所需的 v 值逐渐增大,这暗示电子-电子交换作用逐渐增强.二是计算和比较有效在位库仑能与费米能级附近能带带宽的比值(U_{eff}/W),如图3,研究结果表明随着有机分子链的尺寸增大电子-电子关联效应增强.

表1 采用标准的密度泛函(DFT)方法预测芳香有机分子晶体的带隙(E_g)小于实验值.采用杂化密度泛函(HSE)方法预测获得与实验一致的带隙,所需的精确交换作用参数 v .有机分子的右上标I指分子中苯环呈zigzag排列,II指有机分子构型类似于1, 2:8, 9-二苯并五苯^[11]

Table 1. The band gap (E_g) of aromatic organic molecular crystals predicted by standard density functional theory (DFT) method is smaller than the experimental values. v is the adopted precise exchange interaction parameters when obtaining the E_g which is consistent with experimental values. The superscript I of organic molecules refers to the zigzag arrangement of the benzene rings in the molecule, while II refers to the configuration of organic molecules similar to 1, 2:8, 9-dibenzopentacene^[11].

	$C_{14}H_{10}^I$	$C_{18}H_{12}^{II}$	$C_{22}H_{14}^I$	$C_{22}H_{14}^{II}$	$C_{26}H_{16}^I$	$C_{26}H_{16}^{II}$	$C_{30}H_{18}^I$	$C_{30}H_{18}^{II}$
E_g (expt.)/eV	3.16	3.3	3.3	3.3	3.15	3.2	3.2	3.2
E_g (DFT)/eV	2.80	2.40	2.31	2.20	2.07	1.82	2.04	1.03
v	0.10	0.26	0.30	0.40	0.36	0.55	0.37	0.91

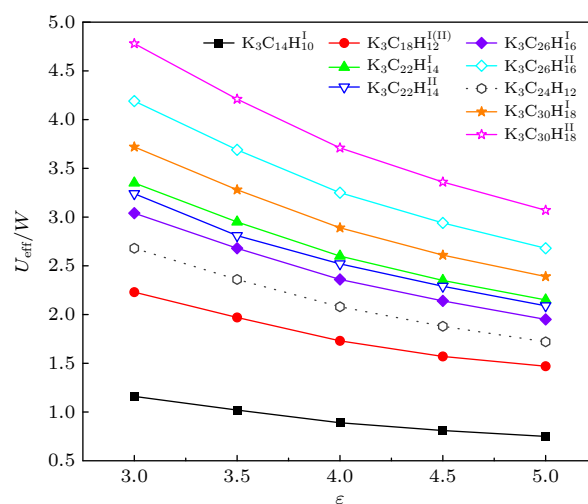


图3 在芳香分子晶体中,有效在位库仑能与带宽的比值(U_{eff}/W)随介电常数的变化.有机分子的右上标I指分子中苯环呈zigzag排列,II指有机分子构型类似于1, 2:8, 9-二苯并五苯^[11]

Fig. 3. In aromatic molecular crystals, the ratio of effective on-site Coulombic energy to bandwidth (U_{eff}/W) varies with the dielectric constant. The superscript I of organic molecules refers to the zigzag arrangement of the benzene rings in the molecule, while II refers to the configuration of organic molecules similar to 1, 2:8, 9-dibenzopentacene^[11].

另外,对于同一种芳香分子晶体,在不同掺杂浓度下也表现出不同的电子关联效应.一般情况下,偶数电子掺杂(如2个电子掺杂)下^[11],轨道倾向于满占据,能带展现绝缘体特征,费米能处的态密度降低,电子关联效应相对较弱;而在奇数电子掺杂(如3个电子掺杂)下^[11],轨道倾向于半满占据,能带展现出金属特征,费米能处的态密度相对较大,电子关联效应相对较强.这种强关联效应促使体系逼近反铁磁绝缘态^[12,13].

在高 T_c 相中,电-声耦合作用虽然略有增强,但是不足以通过电-声耦合机制预测与实验一致的

超导转变温度, 而电子-电子交换关联确实明显随着有机分子链的尺寸增大而增强, 这正好暗合了 T_c 在不同芳香有机分子晶体中的变化趋势^[9,11]. 因此我们提出在高 T_c 相中, 需在电-声耦合机制的基础上充分考虑电子-电子交换关联效应, 才能准确描述所观察到的高温超导电性, 即长链高 T_c 相是由电-声耦合和电子-电子交换关联共同调制的^[11].

3.3 实验证据

对应于低掺杂弱电-声相互作用的 5—7 K 的低 T_c 相, 被实验进一步验证. 北京高压科学研究中心(上海)陈晓嘉团队与合作者在钾掺杂的联苯型芳香体系中均实验观察到了 5—7 K 的低 T_c 相, 比如钾掺杂的二联苯^[19]、三联苯^[20]、四联苯^[21]、五联苯^[22]、三苯基铋^[23], 甚至是在芳香衍生物 2, 2'-联吡啶^[24,25]中也观察到了 7 K 的低 T_c 相.

同时, 研究者还在一些电子交换关联效应更强的联苯芳香体系中观察到了更高的 T_c 相. 比如在钾掺杂的三联苯中, 陈晓嘉等^[26,27]还观察到了 43 K^[26]和 123 K^[27]的中、高 T_c 相. 这种高 T_c 相的产生可能存在两个起因, 一个是费米能级处高电子态密度引起的强电-声耦合, 另一个是不同掺杂浓度驱动的近反铁磁强关联效应^[28]. 对于钾掺杂的三联苯体系, 美国的 Dessau 研究组^[29]也通过高分辨光谱技术观察到了 120 K 的超导特征, 印度的 Patnaik 研究组^[30]观察到了 107 K 的超导现象, 南京大学的闻海虎团队^[31]在高压制备的样品中观察到了 125 K 的超导信号, 意大利的 Perali 研究组^[32]利用电阻测量技术给出了超导转变证据, T_c 为 91 K. 另外, 在钾掺杂的四联苯体系中, 陈晓嘉等^[21]和闻海虎等^[31]分别观察到了 120 K^[21]和 125 K^[31]的超导信号.

4 总结与展望

从芳香化合物的超导特性来看, 电-声耦合和电子关联效应是相互促进的, 这有利于在芳香分子晶体中探索发现更高的超导转变温度. 当然, 芳香有机超导体在展现高温超导前景的同时也遇到一些挑战. 理论研究方面, 缺乏准确的理论模型可以精确地解释相关实验现象, 比如掺杂引起的负膨胀现象, 理论预测的晶格常数和实验表征不一致问题. 尤其是没有合适的物理模型去准确预测体系的

超导电性, 目前的理论基础还是围绕电子关联效应与电-声耦合之间的互斥展开的. 因此, 在同一个物理模型框架下兼顾电-声相互作用和电子关联效应, 这是一大挑战. 所以发展更加完善的理论体系, 有助于人们准确、深入、全面地了解芳香化合物的超导电性, 对于探索高温超导现象, 揭示高温超导的物理本质具有重要的意义.

感谢陈晓嘉教授的讨论.

参考文献

- [1] Schilling A, Cantoni M, Guo J D, Ott H R 1993 *Nature* **363** 56
- [2] Drozdov A P, Kong P P, Minkov V S, Besedin S P, Kuzovnikov M A, Mozaffari S, Balicas L, Balakirev F F, Graf D E, Prakapenka V B, Greenberg E, Knyazev D A, Tkacz M, Erements M I 2019 *Nature* **569** 528
- [3] Somayazulu M, Ahart M, Mishra A K, Geballe Z M, Baldini M, Meng Y, Struzhkin V V, Hemley R J 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 027001
- [4] Little W A 1964 *Phys. Rev.* **134** A1416
- [5] Ginzburg V L 1964 *Phys. Lett.* **13** 101
- [6] Taniguchi H, Miyashita M, Uchiyama K, Satoh K, Mori N, Okamoto H, Miyagawa K, Kanoda K, Hedo M, Uwatoko Y 2003 *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** 468
- [7] 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
- [8] Wang X F, Liu R H, Gui Z, Xie Y L, Yan Y J, Ying J J, Luo X G, Chen X H 2011 *Nat. Commun.* **2** 507
- [9] Xue M Q, Cao T B, Wang D M, Wu Y, Yang H X, Dong X L, He J B, Li F W, Chen G F 2012 *Sci. Rep.* **2** 389
- [10] 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, Aoki H 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 16476
- [11] Zhong G H, Chen X J, Lin H Q 2019 *Front. Phys.* **7** 52
- [12] Kato T, Yoshizawa K, Hirao K 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 3420
- [13] Kato T, Kambe T, Kubozono Y 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 077001
- [14] Casula M, Calandra M, Profeta G, Mauri F 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 137006
- [15] Giovannetti G, Capone M 2011 *Phys. Rev. B* **83** 134508
- [16] Kim M, Min B I 2011 *Phys. Rev. B* **83** 214510
- [17] Durand P, Darling G R, Dubitsky Y, Zaopo A, Rosseinsky M J 2003 *Nature Mater.* **2** 605
- [18] Wang X H, Zhong G H, Yan X W, Chen X J, Lin H Q 2017 *J. Phys. Chem. Solids* **104** 56
- [19] Zhong G H, Yang D Y, Zhang K, Wang R S, Zhang C, Lin H Q, Chen X J 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 25217
- [20] Wang R S, Gao Y, Huang Z B, Chen X J 2017 *Superconductivity in P-Terphenyl* arXiv: 1703.05803
- [21] Yan J F, Zhong G H, Wang R S, Zhang K, Lin H Q, Chen X J 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 40
- [22] Huang G, Zhong G H, Wang R S, Han J X, Lin H Q, Chen X J 2019 *Carbon* **143** 837
- [23] Wang R S, Cheng J, Wu X L, Yang H, Chen X J, Gao Y,

- Huang Z B 2018 *J. Chem. Phys.* **149** 144502
- [24] Peng D, Wang R S, Chen X J 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 906
- [25] Wang R S, Zhang K, Zhong G H, Chen X J 2023 *Mater. Sci. Eng. B* **288** 116155
- [26] Wang R S, Gao Y, Huang Z B, Chen X J 2017 *Superconductivity at 43 K in a single C-C bond linked terphenyl* arXiv: 1703.05804
- [27] Wang R S, Gao Y, Huang Z B, Chen X J 2017 *Superconductivity above 120 Kelvin in a Chain Link Molecule* arXiv: 1703.06641
- [28] Zhong G H, Wang X H, Wang R S, Han J X, Zhang C, Chen X J, Lin H Q 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 3801
- [29] Li H, Zhou X, Parham S, Nummy T, Griffith J, Gordon K N, Chronister E L, Dessau D S 2019 *Phys. Rev. B* **100** 064511
- [30] Neha P, Bhardwaj A, Sahu V, Patnaik S 2018 *Physica C* **554** 1
- [31] Liu W H, Lin H, Kang R Z, Zhu X Y, Zhang Y, Zheng S X, Wen H H 2017 *Phys. Rev. B* **96** 224501
- [32] Pinto N, Di Nicola C, Trapananti A, Minicucci M, Di Cicco A, Marcelli A, Bianconi A, Marchetti F, Pettinari C, Perali A 2020 *Condens. Matter* **5** 78

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

Aromatic superconductors: Electron-phonon coupling and electronic correlations^{*}

Zhong Guo-Hua¹⁾ Lin Hai-Qing^{2)†}

1) (Shenzhen Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

2) (School of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

(Received 3 November 2023; revised manuscript received 25 November 2023)

Abstract

Aromatic superconductors are a new type of high-temperature superconductor discovered in recent years. The superconducting transition temperature (T_c) increases with the size of aromatic molecule increasing, which has attracted widespread attention of experimental and theoretical researchers. The driving mechanism for such a superconductivity, whether it is dominated by electron-phonon coupling or electronic correlation effects, has aroused great interest of many research groups. This paper briefly introduces the rich superconducting phenomena of metal doped aromatic compounds. From the perspectives of electron-phonon coupling or electronic correlations, the superconductivity of aromatic compounds is discussed, which is helpful in exploring aromatic superconductors with higher T_c . The challenges currently faced in the field are also introduced.

The rest of this paper is organized as follows. We first introduce the existence of abundant superconducting phases in the experiment of metal doped aromatic compounds. Different doping concentrations of metal cause superconducting phases with different T_c values, especially the highest T_c value of the superconducting phase increases with the size of aromatic molecule increasing. Theoretical prediction shows that all aromatic hydrocarbon superconductors have a low- T_c superconducting phase in a range of 5–7 K, which is a common feature. For systems with few benzene rings (such as benzene, naphthalene, and phenanthrene crystals), only low- T_c phase of 5–7 K exists, while in systems with multiple benzene rings (such as picene, dibenzopentacene, and others with the number of benzene rings more than 5), there are multiple superconducting phases; the highest T_c in long-benzene-ring system depends not only on the number of benzene rings, but also on the chain size of organic molecule. Further research indicates that low- T_c phase is induced by doping about 2 electrons and has good stability, while high- T_c phase results from doping 3 electrons and has slightly poorer stability.

Then, the electron-phonon coupling characteristics and electron-electron exchange correlation effects in

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12088101, 12074401).

[†] Corresponding author. E-mail: hqlin@zju.edu.cn

aromatic compound superconductors are discussed. For low- T_c phases, the values of electronic density of states at the Fermi level are comparable to each other and relatively low, resulting in weak electron-phonon interactions. However, the T_c value predicted by this electron-phonon coupling mechanism is in good agreement with experimental value, indicating that the electron-phonon coupling is sufficient to describe the superconductivity of low- T_c phases. For high- T_c phases, the big values of electron density of states at the Fermi level imply strong electron-phonon interactions, and this electron-phonon coupling increases with the size of organic molecule increasing. However, the T_c value predicted only by the electron-phonon mechanism is lower than the experimental value. The study of electron-electron exchange correlation effect of aromatic compounds shows that the electronic correlation effect increases with the size of aromatic molecule increasing, which is consistent with the increase of T_c maximum value with the size of aromatic molecule increasing in a long-benzene-ring system. This indicates that the superconductivity of high- T_c phase is driven by both the electron-phonon mechanism and the electronic correlation effect. This understanding of superconductivity is significant for exploring and discovering aromatic superconductors with higher transition temperatures.

Finally, comprehensive physical models and methods are required in this paper in order to gain a thorough understanding of the superconductivity of aromatic compound.

Keywords: aromatic superconductor, superconductivity, electron-phonon coupling, electronic correlations

PACS: 74.70.Kn, 74.25.Dw, 63.20.kd, 71.27.+a

DOI: [10.7498/aps.72.20231751](https://doi.org/10.7498/aps.72.20231751)



芳香超导体：电-声耦合与电子关联

钟国华 林海青

Aromatic superconductors: Electron-phonon coupling and electronic correlations

Zhong Guo-Hua Lin Hai-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 237403 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20231751

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231751>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铁基超导体基于电子关联强度的统一相图

Unified phase diagram of Fe-based superconductors based on electron correlation strength

物理学报. 2018, 67(20): 207405 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181541>

钒基笼目超导体

Kagome superconductors

物理学报. 2022, 71(11): 118103 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220891>

FeSe/SrTiO₃高温超导体中的电子条纹相

Stripe phase in high- T_c superconductor FeSe/SrTiO₃

物理学报. 2022, 71(12): 127304 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220118>

高温超导体电子结构和超导机理的角分辨光电子能谱研究

Angle-resolved photoemission spectroscopy studies on the electronic structure and superconductivity mechanism for high temperature superconductors

物理学报. 2021, 70(1): 017406 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201913>

铁基超导体Li_{0.8}Fe_{0.2}ODFeSe的红外光谱研究

Infrared spectroscopy study of ironbased superconductor Li_{0.8}Fe_{0.2}ODFeSe

物理学报. 2018, 67(20): 207102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181401>

铁基超导体的输运性质

The transport properties of iron-based superconductors

物理学报. 2021, 70(1): 017404 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201836>