

基于表面掺杂理解钡与菲、蒽合成分子晶体中的超导电性

耿婧妍, 黄敏, 黄忠兵*

湖北大学物理学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2025年4月16日; 录用日期: 2025年5月19日; 发布日期: 2025年5月27日

摘要

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 从表面掺杂的角度系统地研究了钡与菲、蒽合成材料的晶体结构和电子结构, 旨在解释实验发现的超导现象。计算结果表明沿c轴方向和a轴方向的两个钡掺杂菲构型呈现出非磁金属态, 在费米能级处的态密度值分别为5.69 states/eV/unit和9.31 states/eV/unit; 沿a轴方向和b轴方向的两个钡掺杂蒽构型也表现为非磁金属态, 在费米能级处的态密度值分别为11.02 states/eV/unit和23.47 states/eV/unit。分波态密度显示费米能级处的电子态主要来源于C-2p轨道, 而C-2s和Ba-6s轨道可以忽略不计。这些结果合理地解释了实验发现钡掺杂菲、蒽中的多个超导相。研究工作表明金属表面掺杂相比于体掺杂芳香烃分子晶体更容易实现超导电性, 从而为新型有机高温超导材料的设计与合成奠定了重要的理论基础。

关键词

第一性原理计算, 有机超导体, 表面掺杂, 电子结构

Understanding Superconducting Property in Synthesized Molecular Crystals of Barium and Phenanthrene/Anthracene Based on Surface Doping

Jingyan Geng, Min Huang, Zhongbing Huang*

School of Physics, Hubei University, Wuhan Hubei

Received: Apr. 16th, 2025; accepted: May 19th, 2025; published: May 27th, 2025

*通讯作者。

文章引用: 耿婧妍, 黄敏, 黄忠兵. 基于表面掺杂理解钡与菲、蒽合成分子晶体中的超导电性[J]. 物理化学进展, 2025, 14(2): 285-294. DOI: 10.12677/japc.2025.142027

Abstract

This paper employs first-principles calculations based on the density functional theory to investigate the crystal and electronic structures of barium-doped phenanthrene (PHN) and anthracene (AN) from the perspective of surface doping, aiming to elucidate the experimentally observed superconducting phenomena. The computational results reveal that two barium-doped PHN configurations along the c-axis and a-axis directions exhibit nonmagnetic metallic states, with density of states at the Fermi level being 5.69 states/eV/unit and 9.31 states/eV/unit, respectively. Two barium-doped AN configurations along the a-axis and b-axis directions also demonstrate nonmagnetic metallic characteristics, showing density of states of 11.02 states/eV/unit and 23.47 states/eV/unit at the Fermi level. The projected density of states indicates that the electronic states near the Fermi level primarily originate from the C-2p orbitals, with negligible contributions from the C-2s and Ba-6s orbitals. These findings provide a reasonable explanation for the multiple superconducting phases observed in barium-doped PHN and AN materials. This research demonstrates that surface doping of aromatic hydrocarbon molecular crystals is more effective than bulk doping in achieving superconductivity, thereby laying an important theoretical foundation for the design and synthesis of novel organic high-temperature superconducting materials.

Keywords

First-Principles Calculation, Organic Superconductors, Surface Doping, Electronic Structure

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

超导材料的开发和应用一直是物理、化学以及材料科学等领域中非常活跃和重要的研究方向，其中有机超导体因其潜在的高温超导特性而受到人们的广泛关注。2010 年，日本冈山大学研究组在钾掺杂苊中发现了高达 18 K 的超导转变温度，这是首个碱金属掺杂芳香烃有机超导体[1]。该发现引发了芳香烃有机超导的研究热潮[2] [3]。人们在钾掺杂菲(PHN) [4]、钾掺杂二苯并五苯[5]，以及钾掺杂对三联苯[6]等分子晶体中发现了多个超导相，其中钾掺杂对三联苯的最高超导转变温度达到了 123 K [7]。由于这类超导体中存在较强的电子关联效应[8] [9]，所以并不能完全用传统的 Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) [10]理论去理解这类材料的超导机制。

2012 年 Wang 等人在锶(Sr)和钡(Ba)掺杂菲的样品中发现了超导电性，相应的超导转变温度分别为 5.6 K 和 5.4 K [11]，并且他们发现通过施加压力可以显著提高超导转变温度。拉曼光谱和正常态磁化率的测量结果进一步证实这种超导体可能具有非常规超导性质，不能简单地用传统的基于电子-声子耦合的 BCS 理论来予以解释。随后，Hillesheim 等人在钡掺杂蒽(AN)中也观察到了超导转变温度为 35 K 的超导相[12]。除碱金属和碱土金属外，Wang 等人还在稀土元素掺杂菲体系中发现了超导现象。他们发现 La 和 Sm 元素掺杂的 La₁PHN 和 Sm₁PHN 对应的超导转变温度分别为 6.1 K 和 6.0 K [13]。随后 Gianluca A. Artiol 等人系统地研究了 Sm_xPHN (x = 3, 4, 5)系列，并确认了掺杂材料中存在超导转变温度约为 5 K 的超导相。

为了解释钡掺杂菲中的超导根源，闫循旺等人结合第一性原理计算和 X-射线衍射图谱模拟的方法研

究了菲在钡体掺杂情况下的晶体结构和电子结构[14]。他们的计算表明钡和菲以 2:1 的原子分子比结晶最为稳定,对应的 Ba_2PHN 构型具有非磁性半导体特征。该结果与实验的名义合成比例 1.5:1 存在明显的差异,而且难以解释实验观察到的超导电性。鉴于实验所用的退火温度 230°C 远低于金属钡的熔点 725°C ,理论与实验不符合的一个可能原因是钡并不是与菲结晶成新的分子晶体,而是以表面掺杂的形式将 6s 价电子转移到菲分子,从而导致超导电性的出现。

为了深入理解钡掺杂菲、蒽合成材料的超导根源,本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法从表面掺杂的角度系统地研究了钡掺杂菲、蒽体系的晶体结构和电子结构。计算结果表明部分表面掺杂构型呈现出非磁金属态,这为实验发现的超导现象提供了合理的理论解释。

2. 模型构建与计算方法

2.1. 晶体结构模型

我们从数据库中选取了常用的菲、蒽分子的晶胞结构,其晶格常数列在了表 1 中。菲和蒽都具有 P2_1 空间对称群,每个晶胞中包含两个分子,它们以人字形排列形成分子层,层与层之间堆叠成三维结构。为了进行表面掺杂,我们分别沿 a、b、c 轴方向在菲和蒽分子上方添加 $15\text{ \AA}$ 的真空层从而构建出纯菲、纯蒽晶体的 Slab 模型。沿着 c 轴方向钡表面掺杂菲以及沿着 a 轴方向钡表面掺杂蒽的每个 Slab 晶胞中包含两个分子,而其它的每个 Slab 晶胞中都包含四个分子。

Table 1. The lattice constants of phenanthrene (PHN) and anthracene (AN) crystals

表 1. 菲(PHN)、蒽(AN)晶体的晶格常数

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ
PHN	8.441 $\text{\AA}$	6.140 $\text{\AA}$	9.438 $\text{\AA}$	90°	97.96°	90°
AN	9.268 $\text{\AA}$	5.955 $\text{\AA}$	8.410 $\text{\AA}$	90°	102.47°	90°

2.2. 计算方法

我们采用基于密度泛函理论的第一性原理计算软件包 VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) [15] 进行计算。计算中使用了平面波基组和赝势方法,选择了广义梯度近似(GGA)下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函[16]处理交换关联作用。计算中的 K 点网格通过 qvasp 计算辅助工具根据不同结构自动生成,平面波基截止设置为 600 eV ,能量收敛标准为 10^{-4} eV ,力的收敛标准为 $0.05\text{ eV/\AA}$ 。构造 Slab 模型时,表面添加真空层厚度为 $15\text{ \AA}$ 。

3. 结果和分析

3.1. 钡表面掺杂菲、蒽的晶体结构分析

3.1.1. 沿着 c 轴钡表面掺杂菲以及沿着 a 轴钡表面掺杂蒽的晶体结构

在构建模型时,我们发现钡在沿着 a 轴表面掺杂蒽以及沿着 c 轴表面掺杂菲构建出的晶体结构十分相似,在此我们将这两种情况放在一起进行分析。钡原子半径为 $2.68\text{ \AA}$,碳原子半径为 $0.86\text{ \AA}$,因而我们考虑将钡原子放在离菲(蒽)分子最近碳原子的距离为 $3.5\text{ \AA}$ 的表面位置进行优化,钡原子会因为和菲分子之间的相互作用力而自动调节掺杂位置。由于分子表面层的空间限制,我们只考虑了 1:1 的掺杂构型,即每个分子对应一个钡原子。经过对比几种不同位置的能量发现如图 1 所示的结构能量最低,其中两个钡原子处于两个分子的边缘。-a、-b、-c 分别表示沿 a、b、c 轴方向进行表面掺杂。Ba 右下角的数字表示原子分子比例,也就是掺杂浓度。

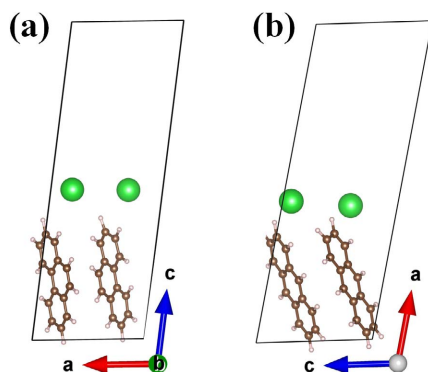


Figure 1. Crystal structures of Ba-surface-doped PHN along the c-axis and Ba-surface-doped AN along the a-axis. (a) Ba₁PHN-c configuration, (b) Ba₁AN-a configuration

图 1. 沿着 c 轴钡表面掺杂菲以及沿着 a 轴钡表面掺杂蒽的晶体结构图。(a)为 Ba₁PHN-c 构型, (b)为 Ba₁AN-a 构型

3.1.2. 沿着 a、b 轴钡表面掺杂菲的晶体结构

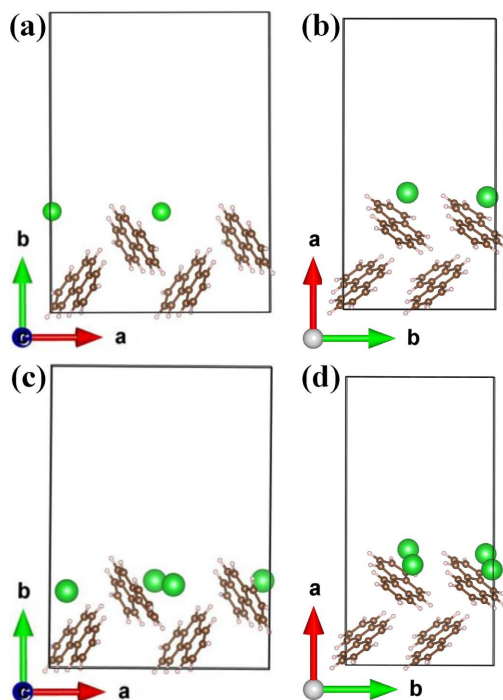


Figure 2. Crystal structures of Ba-surface-doped PHN along the a and b axes. (a) Ba_{0.5}PHN-b configuration, (b) Ba_{0.5}PHN-a configuration, (c) Ba₁PHN-b configuration, (d) Ba₁PHN-a configuration

图 2. 沿着 a、b 轴钡表面掺杂菲的晶体结构。(a)为 Ba_{0.5}PHN-b 构型, (b)为 Ba_{0.5}PHN-a 构型, (c)为 Ba₁PHN-b 晶体构型, (d)为 Ba₁PHN-a 构型

在沿着 b 轴构建的 Slab 模型中相邻的菲分子之间较大的空隙存在, 这为钡原子提供了合适的掺杂位置。菲分子内含有三个苯环, 三个苯环耦合在一起, 分子尺寸约为 8.62 Å。鉴于金属钡的 Ba-Ba 键长为 4.35 Å, 我们将沿着菲分子排成一行的钡原子最大数目设置为 2, 并考虑了 Ba_{0.5}PHN-b 和 Ba₁PHN-b 两种掺杂构型。受钾掺杂位置启发[17][18], 我们在考虑钡原子的掺杂位置时, 也将钡原子放在苯环表面来优化以此寻找合适位置。经过固定晶格参数优化后得到的两种稳定的掺杂构型如图 2 所示, 图 2(a)为 Ba_{0.5}PHN-b 构型, 图 2(c)为 Ba₁PHN-b 构型。在 Ba_{0.5}PHN-b 构型中, 钡原子对应菲分子中间的苯环上,

钡与菲分子最近的碳原子距离 2.97 Å。在 $\text{Ba}_1\text{PHN-b}$ 构型中, 四个钡原子均匀分布在两个空隙中, 每个间隙中的两个钡原子分别对应菲分子首尾苯环的位置。由于钡原子与菲分子之间的相互作用, 钡原子向苯环平面方向移动, 与菲分子上最近的碳原子距离 2.94 Å。此外, 从图 2 中可以看到钡掺杂主要引发上层菲分子的形状畸变, 而下层分子保持近乎平面形状。这种选择性形变效应暗示电荷转移主要发生在钡原子与上层分子之间。根据 b 轴的掺杂情况, 我们在沿 a 轴掺杂时也考虑了 $\text{Ba}_{0.5}\text{PHN-a}$ 和 $\text{Ba}_1\text{PHN-a}$ 两种构型, 钡原子放在离菲分子上最近碳原子的距离为 3.5 Å。优化后的结果如图 2(b) 和图 2(d) 所示。在 $\text{Ba}_{0.5}\text{PHN-a}$ 构型中, 钡原子距离最近碳原子的距离约为 2.7 Å, 在 $\text{Ba}_1\text{PHN-a}$ 构型中, 钡原子距离最近碳原子的距离约为 2.9 Å, 这表明掺杂体系中钡原子明显向菲环平面移动。

3.1.3. 沿着 b、c 轴钡表面掺杂蒽的晶体结构

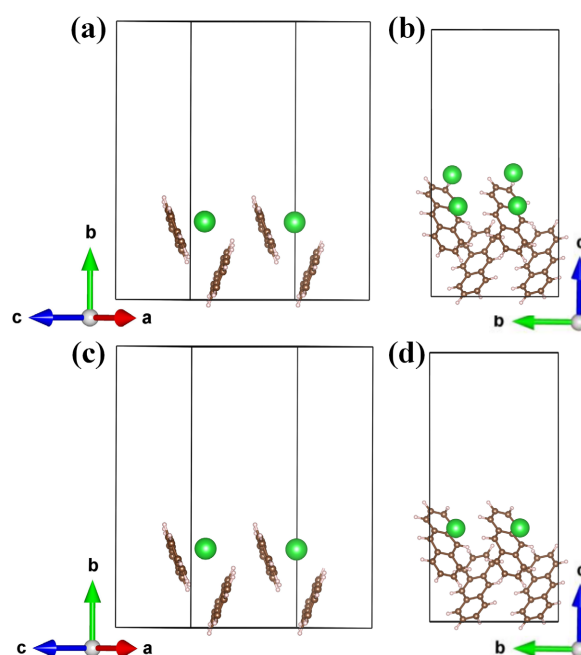


Figure 3. Crystal structures of Ba-surface-doped AN along the b and c axes. (a) $\text{Ba}_{0.5}\text{AN-b}$ configuration, (b) $\text{Ba}_{0.5}\text{AN-c}$ configuration, (c) $\text{Ba}_1\text{AN-b}$ configuration, (d) $\text{Ba}_1\text{AN-c}$ configuration

图 3. 沿着 b、c 轴钡表面掺杂蒽的晶体结构。(a) 为 $\text{Ba}_{0.5}\text{AN-b}$ 构型, (b) 为 $\text{Ba}_{0.5}\text{AN-c}$ 构型, (c) 为 $\text{Ba}_1\text{AN-b}$ 构型, (d) 为 $\text{Ba}_1\text{AN-c}$ 构型

蒽分子以人字形排列, 两个蒽分子之间有一定的间隙, 这为钡原子提供了足够的掺杂空间。蒽和菲是同分异构体, 蒽分子和菲分子一样尺寸较小, 因而我们同样考虑了 $\text{Ba}_{0.5}\text{AN-b}$ 和 $\text{Ba}_1\text{AN-b}$ 两种掺杂构型, 并按照钡掺杂菲的方法寻找合理位置。经过固定晶格参数优化得到的稳定构型如图 3(a) 和图 3(c) 所示。在 $\text{Ba}_{0.5}\text{AN-b}$ 构型中钡与蒽分子最近的碳原子距离 2.67 Å, 而在 $\text{Ba}_1\text{AN-b}$ 构型中钡与蒽分子最近的碳原子距离 2.75 Å。沿着 c 轴掺杂的 $\text{Ba}_{0.5}\text{AN-c}$ 构型中钡与蒽分子最近的碳原子距离 2.7 Å, $\text{Ba}_1\text{AN-c}$ 构型中钡与蒽分子最近的碳原子距离 2.82 Å, 这与沿着 a、b 轴钡表面掺杂菲的情况类似。

3.2. 钡表面掺杂菲、蒽的电子结构分析

为了探究稳定构型下的磁性特征, 我们设置了非磁(NM)、铁磁(FM)以及反铁磁(AFM)三种初始磁构型, 表 2 中的计算结果表明所有的结构均稳定在非磁基态。我们进一步计算了非磁基态下的电子结构, 计算结果表明沿 c 轴方向钡表面掺杂菲的 $\text{Ba}_1\text{PHN-c}$ 构型、沿 a 轴方向钡表面掺杂菲的 $\text{Ba}_1\text{PHN-a}$ 构型、

沿 a 轴方向钡表面掺杂蒽的 Ba₁AN-a 构型以及沿 b 轴方向钡表面掺杂蒽的 Ba₁AN-b 构型具有金属态特征，而其它构型则呈现出半导体特征。图 4 给出四种呈现金属态特征结构的能带分布，可以明显看出这几种构型在费米能级处均存在能带贯穿现象，从而导致掺杂体系呈现金属特性。

Table 2. The energies of three magnetic configurations for four doped structures
表 2. 四种掺杂结构的三种磁构型能量

掺杂结构	磁构型	收敛能量/eV
Ba ₁ PHN-c	NM	-328.1881
	FM	-328.1803
	AFM	-328.1808
Ba ₁ PHN-a	NM	-658.3231
	FM	-658.0070
	AFM	-658.0201
Ba ₁ AN-a	NM	-327.8499
	FM	-327.8514
	AFM	-327.8515
Ba ₁ AN-b	NM	-658.9709
	FM	-658.4860
	AFM	-658.4472

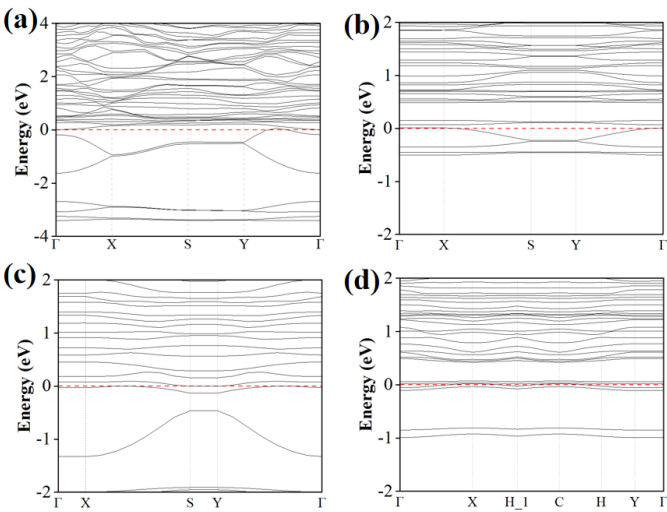


Figure 4. Energy band diagrams of four configurations with metallic state. (a) Ba₁PHN-c configuration, (b) Ba₁PHN-a configuration, (c) Ba₁AN-a configuration, (d) Ba₁AN-b configuration

图 4. 四种具有金属态构型的能带图。(a)为 Ba₁PHN-c 构型，(b)为 Ba₁PHN-a 构型，(c)为 Ba₁AN-a 构型，(d)为 Ba₁AN-b 构型

我们进一步计算了上述四种构型的总态密度(DOS)和分波态密度(PDOS)，计算结果如图 5 和图 6 所示。总态密度图中这几种构型在费米能级处的有限态密度值为它们的金属态提供了新的证据。Ba₁PHN-c 和 Ba₁PHN-a 构型在费米能级处的态密度分别为 5.69 states/eV/unit 和 9.31 states/eV/unit，而 Ba₁AN-a 和 Ba₁AN-b 构型的相应值为 11.02 states/eV/unit 和 23.47 states/eV/unit。费米能级处的态密度值与能带结构

之间存在紧密的关联:从图4可以清晰地看出,Ba₁PHN-c 构型仅有少部分能带穿过费米能级,而 Ba₁PHN-a 和 Ba₁AN-a 两个构型穿过费米能级的能带显著增加,这表明波矢空间的 k 点对后两者在零能量附近的电子态具有更大的贡献,因而在费米能级处具有更大的态密度值;对于 Ba₁AN-b 构型,可以清晰地看出紧邻费米能级的两个能带的总带宽(约为 0.08 eV)很窄,远小于其它三个构型的带宽值。这种趋于平带的特征导致 Ba₁AN-b 构型在费米能级处的态密度显著增加。分波态密度则表明 C-2p 轨道对费米能级附近电子态起主要贡献,C-2s 和 Ba-6s 轨道可以忽略不计,这反映了电子从 Ba-6s 轨道转移到了 C-2p 轨道。根据上述计算结果,钡掺杂蒽实验中出现的 35 K 高温超导相很可能源于 Ba₁AN-b 表面掺杂构型,而钡掺杂菲实验中观察到的 5.4 K 低温超导则可能与较低态密度值的 Ba₁PHN-c 构型相关。

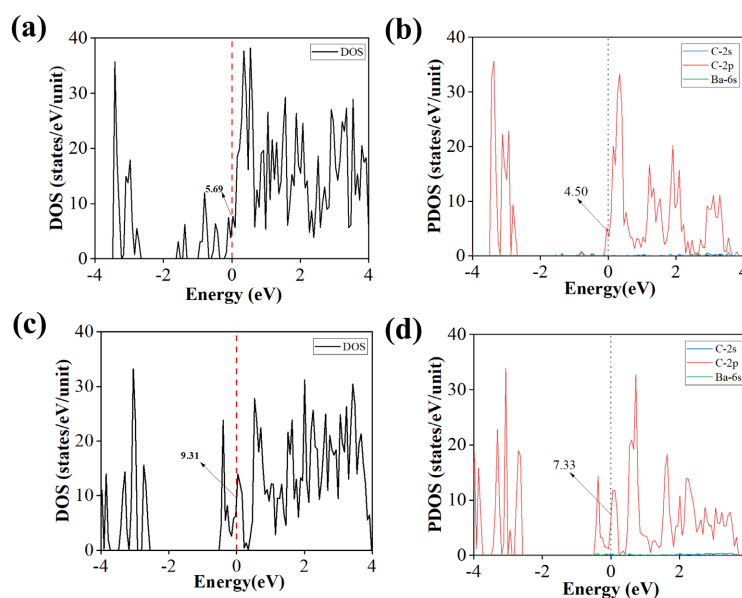


Figure 5. Density of states (DOS) and projected density of states (PDOS). (a) DOS for Ba₁PHN-c, (b) PDOS for Ba₁PHN-c, (c) DOS for Ba₁PHN-a, (d) PDOS for Ba₁PHN-a

图 5. Ba₁PHN-c 和 Ba₁PHN-a 的态密度图和分波态密度图。(a)为 Ba₁PHN-c 的总态密度图, (b)为 Ba₁PHN-c 的分波态密度图, (c)为 Ba₁PHN-a 的总态密度图, (d)为 Ba₁PHN-a 的分波态密度图

钟国华等人[19]的研究发现每个分子具有 2 个电子的掺杂浓度时,单纯的电声子相互作用可以产生 5~7 K 的超导转变温度,这说明钡掺杂菲 Ba₁PHN-c 构型中的低温超导源于电声子相互作用。同时,他们的研究表明单纯的电声子相互作用难以解释金属掺杂芳香烃材料中 30 K 以上的高温超导现象,因而钡掺杂蒽中出现的 35 K 高温超导除与电声子相互作用有关之外,还很可能与费米能级处很窄的能带导致的强电子关联效应紧密相关。

为了研究钡表面掺杂菲、蒽体系的热力学稳定性,加深理解实验难以合成超导样品的物理原因,我们采用第一性原理计算方法对不同钡掺杂浓度下的形成能(E_f)进行量化表征,其数学表达式为:

$$E_f = E_{\text{Ba}_x\text{C}_{18}\text{H}_{14}} - E_{\text{C}_{18}\text{H}_{14}} - nE_{\text{Ba}} \quad (1)$$

$E_{\text{Ba}_x\text{C}_{14}\text{H}_{10}}$ 为钡掺杂体系的总能量, $E_{\text{C}_{14}\text{H}_{10}}$ 代表纯菲或者蒽的基准能量, x 表示掺杂的钡原子浓度, n 表示掺杂的钡原子数目, E_{Ba} 代表钡原子能量。根据热力学判据,当 E_f 呈现负值时,体系具有自发形成趋势,而正值则预示结构难以稳定存在。计算数据列在表 3 和表 4 中,可以看出所有掺杂构型的 E_f 均为正值,这表明通过固相合成的方法很难实现钡表面掺杂菲、蒽的稳定结构。该结果解释了实验上难以观察到超导相以及超导成分极低的物理原因。

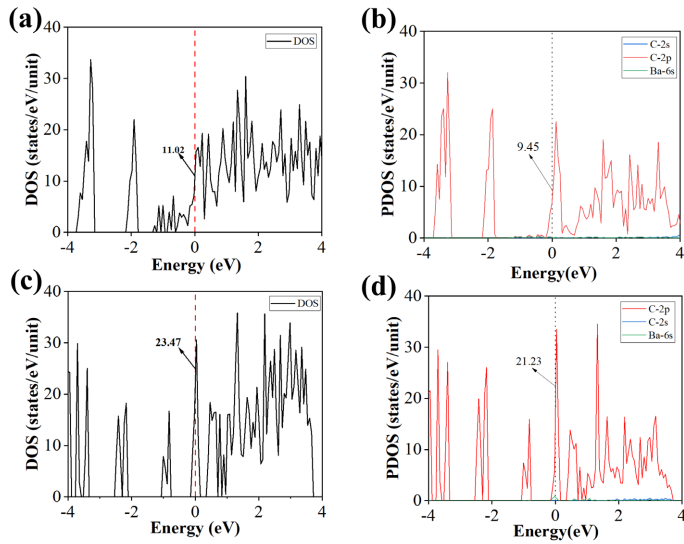


Figure 6. Density of states (DOS) and projected density of states (PDOS). (a) DOS for Ba₁AN-a, (b) PDOS for Ba₁AN-a, (c) DOS for Ba₁AN-b, (d) PDOS for Ba₁AN-b

图 6. Ba₁AN-a 和 Ba₁AN-b 的态密度图和分波态密度图。(a)为 Ba₁AN-a 的总态密度图, (b)为 Ba₁AN-a 的分波态密度图, (c)为 Ba₁AN-b 的总态密度图, (d)为 Ba₁AN-b 的分波态密度图

Table 3. Formation energy of Ba-surface-doped PHN along different directions

表 3. 沿着不同晶轴方向钡表面掺杂菲的形成能

方向轴	掺杂结构	PBE 泛函的形成能/eV
c 轴方向	Ba ₁ PHN-c	0.321
	Ba ₁ PHN-a	0.352
a 轴方向	Ba _{0.5} PHN-a	0.341
	Ba ₁ PHN-b	0.162
b 轴方向	Ba _{0.5} PHN-b	0.154

Table 4. Formation energy of Ba-surface-doped AN along different directions

表 4. 沿着不同晶轴方向钡表面掺杂蒽的形成能

方向轴	掺杂结构	PBE 泛函的形成能/eV
a 轴方向	Ba ₁ AN-a	0.253
b 轴方向	Ba ₁ AN-b	0.326
	Ba _{0.5} AN-b	0.317
c 轴方向	Ba ₁ AN-c	0.129
	Ba _{0.5} AN-c	0.120

4. 结论

本文从表面掺杂的角度探究了钡掺杂菲、蒽体系超导电性的形成原因。我们沿着 a、b、c 晶轴分别构造了 Slab 模型, 然后计算了不同掺杂位置 and 不同掺杂浓度下的晶体结构、电子结构和磁学性质。计算结果显示沿 c 轴方向和 a 轴方向的两个钡掺杂菲构型表现为非磁金属态, 在费米能级处的态密度值分别为 5.69 states/eV/unit 和 9.31 states/eV/unit, 而沿 a 轴方向和沿 b 轴方向的两个钡掺杂蒽构型也表现为非

磁金属态，在费米能级处的态密度值分别为 11.02 states/eV/unit 和 23.47 states/eV/unit。费米能级处的态密度与能带结构之间存在紧密的关联，近乎平带的形成有助于增加态密度值。分波态密度表明费米能级处的电子态主要由 C-2p 轨道贡献，而 C-2s 和 Ba-6s 轨道的贡献可以忽略不计。非磁金属态的产生为实验发现钡掺杂菲和蒽中的低温和高温超导电性提供了合理的解释。本工作从表面掺杂角度阐释了实验中超导相的成因，揭示了金属-有机界面的电子转移特征，为设计合成新型有机高温超导体提供了新的途径。

致 谢

感谢湖北大学物理学院吴静和陈琳的讨论与交流。

参考文献

- [1] Mitsuhashi, R., Suzuki, Y., Yamanari, Y., Mitamura, H., Kambe, T., Ikeda, N., *et al.* (2010) Superconductivity in Alkali-Metal-Doped Picene. *Nature*, **464**, 76-79. <https://doi.org/10.1038/nature08859>
- [2] Kubozono, Y., Mitamura, H., Lee, X., He, X., Yamanari, Y., Takahashi, Y., *et al.* (2011) Metal-Intercalated Aromatic Hydrocarbons: A New Class of Carbon-Based Superconductors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**, Article 16476. <https://doi.org/10.1039/c1cp20961b>
- [3] Kubozono, Y., Goto, H., Jabuchi, T., Yokoya, T., Kambe, T., Sakai, Y., *et al.* (2015) Superconductivity in Aromatic Hydrocarbons: *Physica C: Superconductivity and Its Applications*, **514**, 199-205. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2015.02.015>
- [4] Wang, X.F., Liu, R.H., Gui, Z., Xie, Y.L., Yan, Y.J., Ying, J.J., *et al.* (2011) Superconductivity at 5 K in Alkali-Metal-Doped Phenanthrene. *Nature Communications*, **2**, Article No. 507. <https://doi.org/10.1038/ncomms1513>
- [5] Xue, M., Cao, T., Wang, D., Wu, Y., Yang, H., Dong, X., *et al.* (2012) Superconductivity above 30 K in Alkali-Metal-Doped Hydrocarbon. *Scientific Reports*, **2**, Article No. 389. <https://doi.org/10.1038/srep00389>
- [6] 高云, 王仁树, 邬小林, 程佳, 邓天郭, 闫循旺, 黄忠兵. 钾掺杂对三联苯的超导特性探寻[J]. *物理学报*, 2016, 65(7): 289-295.
- [7] Wang, R.S., Gao, Y., Huang, Z.B. and Chen, X.J. (2017) Superconductivity above 120 Kelvin in a Chain Link Molecular.
- [8] Huang, Z., Zhang, C. and Lin, H. (2012) Magnetic Instability and Pair Binding in Aromatic Hydrocarbon Superconductors. *Scientific Reports*, **2**, Article No. 389. <https://doi.org/10.1038/srep00922>
- [9] Giovannetti, G. and Capone, M. (2011) Electronic Correlation Effects in Superconducting Picene Fromab Initio calculations. *Physical Review B*, **83**, Article 134508. <https://doi.org/10.1103/physrevb.83.134508>
- [10] Zhong, G., Chen, X. and Lin, H. (2019) Superconductivity and Its Enhancement in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Frontiers in Physics*, **7**, Article 52. <https://doi.org/10.3389/fphy.2019.00052>
- [11] Wang, X.F., Yan, Y.J., Gui, Z., *et al.* (2011) Superconductivity in A 1.5 Phenanthrene (A=Sr, Ba). *Physical Review B*, **84**, Article 214523.
- [12] Hillesheim, D., Gofryk, K. and Sefat, A.S. (2015) On the Nature of Filamentary Superconductivity in Metal-Doped Hydrocarbon Organic Materials. *Novel Superconducting Materials*, **1**, 12-14. <https://doi.org/10.1515/nsm-2015-0001>
- [13] Wang, X.F., Luo, X.G., Ying, J.J., Xiang, Z.J., Zhang, S.L., Zhang, R.R., *et al.* (2012) Enhanced Superconductivity by Rare-Earth Metal Doping in Phenanthrene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **24**, Article 345701. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/34/345701>
- [14] Yan, X., Huang, Z. and Lin, H. (2014) Ba2phenanthrene Is the Main Component in the Ba-Doped Phenanthrene Superconductor. *The Journal of Chemical Physics*, **141**, Article 224501. <https://doi.org/10.1063/1.4902911>
- [15] Kresse, G. and Hafner, J. (1993) *Ab Initio* Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Physical Review B*, **47**, 558-561. <https://doi.org/10.1103/physrevb.47.558>
- [16] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **77**, 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
- [17] Yan, X., Huang, Z., Gao, M. and Zhang, C. (2018) Stable Structural Phase of Potassium-Doped p-Terphenyl and Its Semiconducting State. *The Journal of Physical Chemistry C*, **122**, 27648-27655. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10114>
- [18] Pinto, N., Di Nicola, C., Trapananti, A., Minicucci, M., Di Cicco, A., Marcelli, A., *et al.* (2020) Potassium-Doped Para-

Terphenyl: Structure, Electrical Transport Properties and Possible Signatures of a Superconducting Transition. *Condensed Matter*, 5, Article 78. <https://doi.org/10.3390/condmat5040078>

- [19] 钟国华, 林海青. 芳香超导体: 电-声耦合与电子关联[J]. 物理学报, 2023, 72(23): 79-85.