

# 富氢高温超导材料\*

单鹏飞<sup>1,2</sup> 王宁宁<sup>1,2</sup> 孙建平<sup>1,2</sup> 程金光<sup>1,2,†</sup>

(1 中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家研究中心 北京 100190)

(2 中国科学院大学物理科学学院 北京 100049)

2021-03-21 收到

† email: jgcheng@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20210401

## Superhydride high- $T_c$ superconducting materials

SHAN Peng-Fei<sup>1,2</sup> WANG Ning-Ning<sup>1,2</sup> SUN Jian-Ping<sup>1,2</sup>

CHENG Jin-Guang<sup>1,2,†</sup>

(1 Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics and Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(2 School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**摘要** 超导研究历经百余年仍方兴未艾, 室温超导依然是全球科学家孜孜以求的目标。近年来, 人们在超过百万大气压的超高压下发现的 $\text{H}_3\text{S}$ 、 $\text{LaH}_{10}$ 等富氢高温超导材料不断刷新着超导临界温度的记录, 为最终实现室温超导带来了曙光, 从而吸引了广泛关注。文章以超导材料发现的时间线为轴, 概述了目前发现的主要超导材料体系和基于电-声耦合机制的BCS超导理论, 重点介绍了当前富氢化合物高温超导材料的研究进展、存在的问题与挑战、以及未来可能的研究思路。

**关键词** 超导电性, 高温超导, 电-声耦合机制, 富氢高温超导材料

**Abstract** Since its discovery in 1911, superconductivity has remained at the forefront of modern physics for more than 100 years, and room-temperature superconductivity is still the long-cherished goal of scientists all over the world. Recently, the hydrogen-rich high-temperature superconductors, such as  $\text{H}_3\text{S}$  and  $\text{LaH}_{10}$  discovered at megabar pressures, have constantly broken the record of the superconducting critical temperature, signaling the dawn of the ultimate realization of room-temperature superconductivity, and thus have attracted widespread attention. In this paper, based on the timeline of the discovery of superconducting materials, we first briefly overview the existing systems and the Bardeen-Cooper-Schrieffer theory based on the electron-phonon coupling mechanism. Then, we summarize the current research progress, existing problems and challenges, as well as possible future research directions for the hydrogen-rich high-temperature superconducting materials.

**Keywords** superconductivity, high- $T_c$  superconductors, electron-phonon coupling, superhydride superconductors

\* 国家自然科学基金(批准号: 12025408, 11834016, 11921004, 11904391)、北京市自然科学基金(批准号: Z190008)、国家重大研发计划(批准号: 2018YFA0305700)资助项目; 中国科学院战略性先导科技专项(B类)和前沿科学重点项目(批准号: XDB33000000, QYZDB-SSW-SLH013)

## 1 超导电性的发现

1911年,荷兰低温物理学家H. K. Onnes发现当温度下降到4.2 K时金属汞会进入一种新的状态,在该状态时其直流电阻完全消失<sup>[1]</sup>,这种在一定临界温度( $T_c$ )下电阻突然降为零的现象被称为超导电性,如图1(a)所示。Onnes因其对低温下物质特性的研究获得了1913年的诺贝尔物理学奖<sup>[2]</sup>。1933年,德国物理学家W. Meissner和R. Ochsenfeld发现超导体还具有另一个重要的性质——完全抗磁性<sup>[3]</sup>,即材料处于超导态时,将完全排斥磁场,保持其内部磁感应强度为零,后来人们将这种现象称为“迈斯纳效应”。迈斯纳效应的发现具有重要意义,它表明超导态与理想导体电阻为零的状态不同,如图1(b)所示。对于理想导体,其内部的磁通量是不随外场的改变而变化的,具有初值决定性,也就是说理想导体内部的磁通量大小是与其进入理想导体状态时内部的磁场状态相同的。而对于超导体,在处于超导态时其内部磁感应强度始终保持为零,与进入超导态的历史磁化途径无关。显然,单纯的零电阻并不能保证迈斯纳效应的存在。因此,零电阻现象和迈斯纳效应是超导体的两个基本属性;判断一种材料是否超导,必须要看其是否同时具备零电阻现象和迈斯纳效应。

超导现象被发现以后,科学家意识到超导材料和超导技术具有重要的应用价值。例如,利用超导体的零电阻特性可以制造超导电缆、大型超

导磁体、超导限流器、超导滤波器和超导电机等,可有效降低能量损耗以及提升仪器设备的性能;利用超导体的迈斯纳效应可以制造超导磁悬浮列车、热核聚变反应堆的“磁封闭体”、无摩擦的超导轴承和高精度的陀螺仪等。目前已经实现了很多超导应用,未来要想更好、更广泛地利用超导,必须寻找到具有更高 $T_c$ 的超导体,最好是室温超导体。另外,科学家也需要从理论上更加深刻地去理解超导电性的微观机制。

## 2 超导材料发展脉络

自1911年汞的超导电性被发现以来,科学家一直在努力寻找具有更高 $T_c$ 的超导材料。从元素超导体到合金超导体、氧化物超导体以及金属间化合物超导体等,科学家进行了广泛的超导材料探索。然而, $T_c$ 提升的过程却十分缓慢。在1986年之前, $T_c$ 仅由Hg的4.2 K提高到 $Nb_3Ge$ 的23.2 K,且 $Nb_3Ge$ 的 $T_c$ 早在1974年就已经被报道了<sup>[4]</sup>。1986年初,德国物理学家J. G. Bednorz和瑞士物理学家K. A. Muller发现钙钛矿结构的 $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ 体系可能具有高达35 K的超导转变温度<sup>[5]</sup>。由于铜氧化物体系的超导配对机制不同于常规的低温超导体(基于电-声耦合机制),其超导电性不能被BCS理论所描述,因而被称为非常规高温超导体。Bednorz和Muller因铜氧化物高温超导体的发现获得了1987年的诺贝尔物理学奖<sup>[6]</sup>。这一重大发现拉开了高温超

导研究的序幕,在世界范围内极大地鼓舞了科学家探寻高温超导材料的信心。很快,科学家通过用不同的化学元素替换Ba,可以把 $T_c$ 提高到40 K以上<sup>[7]</sup>。1987年2月,吴茂坤、朱经武研究团队和中国科学院物理研究所的赵忠贤研究团队,分别独立制备出 $T_c$ 超过90 K的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超导体<sup>[8, 9]</sup>。至此,液氮的“温度壁垒”(77 K)被突破了,这使得

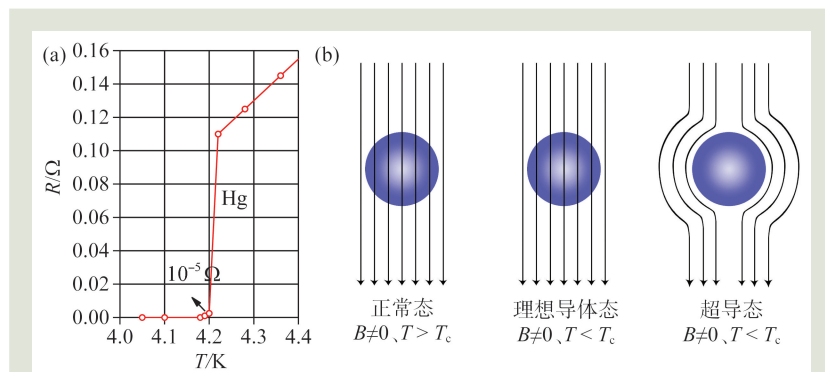


图1 超导体的两个基本属性示意图 (a)零电阻现象,以汞为例;(b)完全抗磁性,理想导体和超导体的对比

人们可以在液氮温区研究或应用超导体。随后，科学家在 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ 体系中发现了 $T_c=110\text{ K}$ 的超导电性<sup>[10]</sup>，在 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 体系中把 $T_c$ 的记录提高到 $125\text{ K}$ <sup>[11, 12]</sup>。从1986年到1988年，几乎每几个月都有突破性进展， $T_c$ 在短短两年时间里提高了近 $100\text{ K}$ 。1993年，科学家通过对 $\text{Hg}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ 体系的研究把 $T_c$ 的常压记录提高到 $135\text{ K}$ <sup>[13]</sup>；1994年，朱经武等人发现在高压条件下 $T_c$ 可以升至 $164\text{ K}$ ，这也是目前铜氧化物高温超导体的最高记录<sup>[14]</sup>。

2001年1月，日本青山学院大学的J. Akimitsu等人报道了简单金属化合物 $\text{MgB}_2$ 具有 $T_c$ 高达 $39\text{ K}$ 的超导电性<sup>[15]</sup>，这是当时非铜氧化物超导体的最高记录。通过研究发现 $\text{MgB}_2$ 的超导机理仍属于常规的BCS电—声强耦合机制，并且其 $T_c$ 无法通过施加高压或元素替代的方式进一步提高，即 $\text{MgB}_2$ 的 $T_c$ 似乎无法超越 $40\text{ K}$ ，这也是通常所说的BCS超导体所能达到的最高 $T_c$ ——麦克米兰极限<sup>[16]</sup>。

自1986年铜氧化物高温超导体被发现且被广泛研究以来，全球科学家一直致力于寻找新型的非常规高温超导体。终于在2008年1月9日，日本东京工业大学的H. Hosono研究组在F掺杂的 $\text{LaFeAsO}$ 体系中观测到 $26\text{ K}$ 的超导电性<sup>[17]</sup>，通过施加物理压力，该体系的 $T_c$ 可以提高到 $43\text{ K}$ ，掀起了铁基高温超导研究的新一轮热潮。在铁基高温超导体的研究中，中国科学家作出了重要贡献：例如，通过用离子半径较小的 $\text{Sm}^{3+}$ 或 $\text{Ce}^{3+}$ 替代 $\text{La}^{3+}$ ，率先在常压下获得了 $40\text{ K}$ 以上的超导体<sup>[18–20]</sup>，突破了麦克米兰极限温度，通过大量的实验研究确认发现了一类新的非常规高温超导体；通过改良元素配比以及优化合成方法，又陆续在 $\text{REFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}$ )体系中把 $T_c$ 提高到 $50\text{ K}$ 以上<sup>[21–23]</sup>。

随后，科学家又相继发现了 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ 、 $\text{FeSe}$ 等新的铁基超导体<sup>[24, 25]</sup>。2012年，中国科学家通过探测能隙发现生长在 $\text{SrTiO}_3$ 表面的单层 $\text{FeSe}$ 薄膜的 $T_c$ 可以达到 $65\text{ K}$ 以上<sup>[26]</sup>，远高于 $\text{FeSe}$ 块材的超导温度。虽然铁基超导体的 $T_c$ 低于铜基高温超导体，但它们具有诸多相似特征，例如，它们都具有准二维晶体结构、母体都具有长程反铁磁序等，因此通过研究铁基超导体有助于进一步认识高温超导的微观机制。

图2给出了典型超导材料体系和转变温度随时间的演化图。自1994年科学家对铜氧化物高温超导体施加压力实现了 $164\text{ K}$ 的超导之后，经过近30年的研究，始终没能打破这个记录。直到2014年，科学家终于在富氢材料中取得了突破性进展，下文将会详细介绍。

### 3 BCS理论

常规超导体理论方面的重要突破来自于1957年美国科学家J. Bardeen、L. N. Cooper和J. R. Schrieffer提出的BCS理论<sup>[27]</sup>。该理论是以近自由电子模型(费米液体)为基础，以电子—声子耦合很弱为前提条件建立起来的。BCS理论把超导现

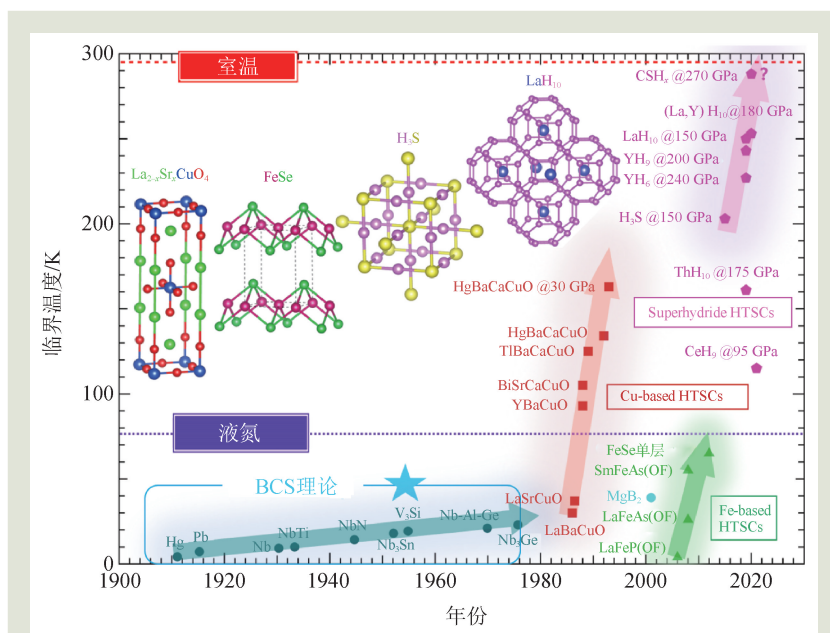


图2 典型超导材料体系和转变温度随时间的演化

象看作一种宏观量子效应，在超导态时金属中自旋和动量相反的电子可以配对形成所谓的“库珀对”，而这种配对所需的相互吸引力是由晶格振动为媒介的间接相互作用导致的，电子配对形成库珀对后，就可以无损耗地在晶格中运动，进而在电阻上表现为零电阻现象。如图3所示，其微观机理可简单描述如下：在晶格中移动的电子会吸引邻近格点上的阳离子，导致晶格出现局部畸变，即当这个电子离开时，由于库仑相互作用，晶格上的阳离子会出现一个弛豫过程，从而形成一个局域的高正电荷区。这个局域的高正电荷区会吸引其他自由电子，从而和原来的电子以一定的结合能相结合配对。考虑体系的能量时，可以发现只有自旋和动量相反的电子互相配对时，体系的能量才最低，因此BCS理论中库珀对

是由费米面附近自旋和动量相反的电子配对形成的。Bardeen、Copper 和 Schrieffer 因此项贡献于1972年荣获了诺贝尔物理学奖<sup>[28]</sup>。

除了解释超导电性的微观起源，利用BCS理论还可以很好地解释或预测超导体的其他特性，包括超导能隙、超导电子比热、超导临界温度、超导临界磁场，以及同位素效应等。其中，BCS理论给出的超导临界温度如公式(1)所示：

$$k_B T_c = 1.14 \hbar \omega_D \exp\left(\frac{-1}{N(0)V}\right) \quad (1)$$

其中  $k_B$  为玻尔兹曼常数， $\hbar$  为约化普朗克常数， $\omega_D$  为德拜频率， $N(0)$  为0 K时费米面附近的电子态密度， $V$  为库仑吸引势(始终大于零)。可以看出  $T_c$  与德拜频率  $\omega_D$  成正比，同时与费米面附近的态密度  $N(0)$  也成正相关关系<sup>[27]</sup>。

在强耦合的超导体理论中，通过对 Eliashberg 能隙积分方程做仔细的推导分析，可以得到强耦合极限下临界温度的渐进形式，由于在计算时采用的能隙函数模型和近似方法不同所得的  $T_c$  公式略有差异<sup>[29]</sup>，如图4所示，但所得结果都表明在电—声耦合强度( $\lambda$ )很大时， $T_c$  与  $\lambda$  成正相关关系，并没有明确的上限。公式(2)为目前科学家在进行理论计算时最常用的 Allen—Dynes 公式：

$$T_c = \frac{\omega_{\log}}{1.2} \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right] \quad (2)$$

其中  $\omega_{\log}$  由材料的声子谱决定，对应于BCS理论给出的德拜频率  $\omega_D$ ； $\mu^*$  为库仑势，计算时通常在0.1—0.2范围内取值。

考虑这种正相关性，只要找到  $\lambda$  足够大的材料，其  $T_c$  就可以大幅度提高。另外需要指出的是，根据强耦合超导理论， $T_c$  不仅与  $\lambda$  有关，同时还受到材料声子谱的影响，在计算时选择不同的  $\mu^*$  也会影响  $T_c$  的大小。那么在实验上如何寻找  $\lambda$  足够大的材料呢？科学家最初把目光放在自然界中质量最轻的元素——氢，一旦形成金

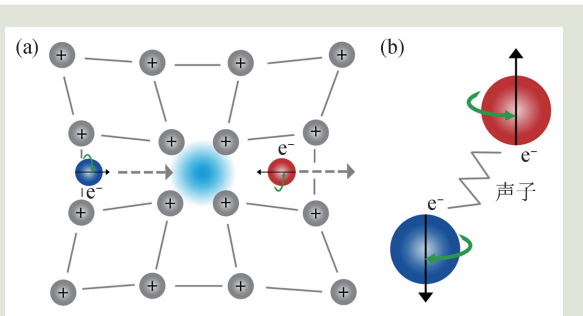


图3 BCS理论示意图 (a)电—声耦合过程；(b)自旋和动量相反的电子配对形成库珀对

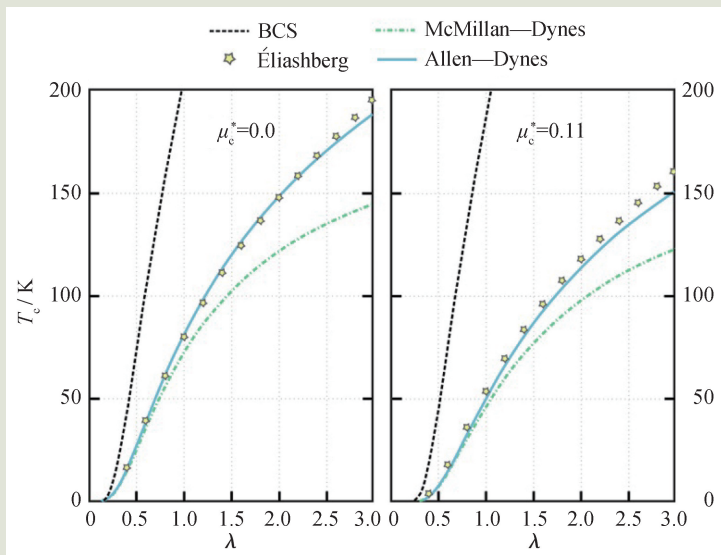


图4 不同计算方法给出的  $T_c$  和  $\lambda$  的关系图。从图中可以看出，在选定有效声子谱和库仑势的情况下， $T_c$  和  $\lambda$  成正相关关系<sup>[29]</sup>



属氢，相较于其他离子形成的晶格，将具有很高的 $\omega_D$ 和很强的 $\lambda$ ，从而可能实现很高的 $T_c$ 。下面将介绍科学家在金属氢研究方面所做的努力和近期在富氢高温超导材料方面取得的重要研究进展。

## 4 金属氢与可能的室温超导电性

早在BCS理论被提出之前，E. Wigner和H. B. Huntington在1935年就从理论上预测，在高压条件下可以获得固态金属氢<sup>[30]</sup>。1968年，N. W. Ashcroft首次从理论上讨论了固态金属氢可能实现高温超导电性<sup>[31]</sup>。根据BCS强耦合理论，由Eliashberg方程推导的 $T_c$ 公式(2)表明， $T_c$ 与 $\lambda$ 成正比，并不具有明确的上限，而一旦实现金属氢后，将具有很高的声子频率和很强的 $\lambda$ 。因此，Ashcroft认为高压下的金属氢很可能具有接近甚至超过室温的 $T_c$ 。这一观点被提出之后，在高压下实现金属氢一直是高压科学领域最备受关注的课题。然而，受到理论计算精度以及高压实验技术的限制，金属氢的研究在很长一段时间进展缓慢。最新的进展包括：2016年，英国爱丁堡大学E. Gregoryanz等人宣称在325 GPa (1 GPa  $\approx$  1万个大气压)的极限高压条件下获得了一种氢的“新固态”，认为很有可能是金属氢<sup>[32]</sup>；2017年，美国哈佛大学的R. Dias和I. F. Silvera宣布在实验上获得了金属氢，当氢分子处于205 GPa时为透明氢分子固体，加压到415 GPa时变为黑色不透明的半导体，最终加压到495 GPa时变成具有金属反光性的金属氢<sup>[33]</sup>。然而，当他们在准备测量金属氢是否具有室温超导电性时，金刚石对顶砧破碎，金属氢也就消失的无影无踪了。截至目前，人们还是很难重复获得金属氢的高压实验，对是否已经实现金属氢依然存在争议<sup>[34]</sup>，而金属氢是否真的为室温超导体，仍然是未解之谜。

由此可见，通过实现金属氢进而获得室温超导的路程充满了艰辛和挑战，其对高压实验技术的要求极为苛刻。在这种情况下，科学家转变思路：是否有其他实现氢的金属化并产生高温超导

的等效方法？2004年，N. W. Ashcroft再次撰文指出，由于富氢化物中的氢原子晶格已受到化学预压，可以有效降低氢金属化所需的压力，目前实验室所能达到的高压条件应该足以使共价的氢化物发生金属化<sup>[35]</sup>。Ashcroft认为高压下金属化的富氢化物很可能是潜在的高温超导体，如锗烷(GeH<sub>4</sub>)、甲烷(CH<sub>4</sub>)、硅烷(SiH<sub>4</sub>)等很可能会成为高温超导体。实际上早在1970年，科学家就发现了第一个氢化物超导体Th<sub>4</sub>H<sub>15</sub>，其 $T_c$ 约为8 K<sup>[36]</sup>。然而，在当时所有发现的氢化物超导体中， $T_c$ 最高的仅为16.6 K(Pd<sub>0.55</sub>Cu<sub>0.45</sub>H<sub>0.7</sub>)<sup>[37]</sup>，低于同一时期发现的BCS超导体的最高 $T_c$ 记录，即Nb<sub>3</sub>Ge的23.2 K。因此，氢化物超导体在当时并没有引起大家的关注。

## 5 高度富氢化物近室温超导体的研究进展

随着高压实验技术和理论计算方法的发展，富氢化物的高压研究近期取得了重要进展。特别是，理论学家发展了材料晶体结构、相图预测的理论并编写了相应的计算工具包，通过第一性原理计算可以精确地预测特定压力条件下的晶体结构和 $T_c$ ，在给定热力学条件下还可以对不同组分的氢化物进行筛选，这使得一个个潜在的富氢化物超导体如雨后春笋般被提出来。理论预测的结果可以让实验科学家有的放矢，从而极大地提高了实验探索的效率。下面我们对近年来富氢化物的一些重要进展进行具体介绍。

2008年，M. I. Eremets等报道了硅烷(SiH<sub>4</sub>)的金属化及超导电性<sup>[38]</sup>，似乎印证了Ashcroft所提出的想法<sup>[35]</sup>。然而，后续研究质疑了上述结果，认为此超导电性可能源于原料的分解或者其他计量比的产物<sup>[39, 40]</sup>。2014年，吉林大学马琰铭研究团队通过理论计算，预言H<sub>2</sub>S在160 GPa高压下具有 $T_c \approx 80$  K的超导电性<sup>[41]</sup>。受此理论预测结果的启发，德国马普所的A. P. Drozdov和M. I. Eremets等对H<sub>2</sub>S开展了高压实验研究<sup>[42]</sup>，他们开始时确实在170 GPa观测到了 $T_c \approx 60$  K的超导转变，与

理论预测接近；但当把样品在低温加压到 150 GPa 再升到室温时，其  $T_c$  可达到约 200 K。显微镜下发现，样品在 11 GPa 开始变暗，在 30—40 GPa 之间变得完全不透明了，在 79 GPa 出现弱反射迹象，预示着可能金属化的开始。在 150 GPa 以上，样品的反射率与电极的反射率相当，表明样品已完全金属化。电阻测试结果显示，样品的电阻在 50 GPa 时符合半导体行为，90—100 GPa 电阻显著下降，电阻随温度变化符合金属行为，100 GPa 开始出现超导且  $T_c$  随压强增加持续升高，最高可以达到 203 K。磁化率测试表明存在迈斯纳效应，而且硫氢化合物的  $T_c$  有明显降低，表明存在同位素效应，是符合电—声耦合机制的常规超导体<sup>[42]</sup>。与此同时，吉林大学崔田研究团队预测范德瓦尔斯化合物  $(H_2S)_2H_2$  在 180 GPa 以上处于  $H_3S$  化学计量比，具有立方 Im-3m 结构<sup>[43]</sup>，在 200 GPa 的压强下可以实现 191—204 K 的高温超导电性，这与实验结果十分接近。后续实验进一步证实 203 K 的超导电性来源于  $H_3S$ <sup>[44]</sup>。在发现硫化氢超导之后，Drozdov 及合作者还报道了第二种超高压下的超导氢化物  $PH_3$ <sup>[45]</sup>：电阻测试表明其常压下为半导体，40 GPa 以上金属化，80 GPa 以上超导，在 200 GPa 时达到最高  $T_c = 100$  K。有趣的是，理论研究结果显示 PH 二元相在高压 100—300 GPa 范围内都是亚稳态<sup>[46]</sup>。

高压下发现的硫化物高温超导体激发了科学家去探索其他富氢化物高温超导体体系的热情，标志性进展是发现了具有氢笼结构的  $LaH_{10}$ 。2017 年，马琰铭研究组<sup>[47]</sup>和 Russell J. Hemley 研究组<sup>[48]</sup>从理论上预测了具有方钠矿结构的氢笼稀土富氢化合物 ( $LaH_{10}$ 、 $YH_9$ 、 $YH_{10}$  等) 在高压下具有近室温超导电性，即  $LaH_{10}$  的理论预测  $T_c = 270$  K， $YH_{10}$  的理论预测  $T_c = 303$  K。理论预测结果表明，氢笼结构可以在所有的稀土富氢化物中形成， $H_{24}$  笼<sup>[46, 68]</sup> 存在于  $REH_6$  ( $RE$  指稀土元素) 中， $H_{29}$  笼<sup>[46, 56, 66]</sup> 存在于  $REH_9$  中， $H_{32}$  笼<sup>[46, 612]</sup> 存在于  $REH_{10}$  中，其中方框中的数字和其上标分别代表多边形和个数。一方面，由于稀土元素的电负性很小，容易失去电子；另一方面，稀土元素具有更

高的氧化态，因而可以贡献更多的电子。让这些电子占据未填满的  $H_2$  分子中的  $\sigma^*$  轨道，可以弱化分子内的 H—H 键，导致氢分子的解体，这是稳定三维氢笼结构的物理起源。 $H_{24}$  笼、 $H_{29}$  笼和  $H_{32}$  笼中最近邻 H—H 间距非常相似，在 200 GPa 下分别为约 1.24 Å、1.17 Å 和 1.08 Å，比分子氢中的最短的 H—H 间距 0.74 Å 大得多，比 500 GPa 下单原子氢中的最短 H—H 间距 0.98 Å 稍大。富氢化合物中 H—H 间距接近单原子氢中的最短 H—H 间距是可能具有高温超导的一个标志，也符合 Ashcroft 提出的化学预压的观点。值得一提的是，单个  $H_{24}$  和  $H_{32}$  笼与 C/Si<sub>24</sub><sup>[49, 50]</sup> 或者 C<sub>32</sub> 团簇<sup>[51]</sup> 理论上具有相似的结构，其中 C—C 或者 Si—Si 间形成  $sp^3$  杂化，而 H—H 之间不存在 p 轨道。具有硅笼和碳笼结构的 Zintl 化合物也被报道具有超导电性<sup>[51]</sup>。

受理论预测的启发，2019 年 Hemely 研究组<sup>[52]</sup> 在 170 GPa 的高压下，以氨硼烷 ( $NH_3BH_3$ ) 为氢源，与金属 La 一起加热至 1000—1500 K，并测量了反应产物的电阻随温度的变化，在降温过程中观察到电阻在大约 260 K 发生跳变，升温电阻大约在 248 K 发生跳变，电阻变化有三个数量级之大，这与理论预测的  $LaH_{10}$  的超导转变相符。几乎同时，Eremets 研究组<sup>[53]</sup> 以 La 和  $LaH_3$  为原料，以  $H_2$  或  $D_2$  为氢源，在约 170 GPa 高压条件下激光加热至 700 K 左右，得到约 250 K 的超导转变温度，并且验证了同位素效应。 $LaH_{10\pm\delta}$  的合成不仅是理论计算成功预测的产物，也是超高压极端条件下可控材料合成的一次重要实验尝试。

在此之后又有很多富氢化合物被成功合成，截至目前氢化物超导体的合成结果已爆发式地出现 (图 2)，包括  $YH_9$ 、 $CeH_9$ 、 $ThH_{10}$ 、 $PrH_9$ 、 $BaH_{12}$ 、 $LaYH_{12}$ 、 $SnH_{12}$  等<sup>[54—62]</sup>。Eremets 研究组利用 Y 金属或  $YH_3$  和  $H_2$  作原料通过激光加热合成了  $P6_3/mmc$  相的氢笼合物  $YH_9$ ，电阻测试显示  $T_c$  随压力先增后减，在 201 GPa 达到最高 243 K，但在 237 GPa 的高压下仍没有观察到  $fcc-YH_{10}$ <sup>[54]</sup>。N. P. Salke 等在 80—100 GPa 下通过激光加热到约 2000 K 合成了  $P6_3/mmc-CeH_9$ ，在这一压强范围内

CeH<sub>9</sub>具有比LaH<sub>10</sub>更小的最短H—H距离，崔田研究组后续研究发现其在95 GPa下具有115 K的超导转变温度<sup>[55, 57, 58]</sup>。Oganov研究组合成了P6<sub>3</sub>/mmc-ThH<sub>9</sub>和Fm-3m-ThH<sub>10</sub>，电阻测试显示它们在170—175 GPa之间分别具有146 K和159—161 K的超导转变温度，通过拟合磁场下的电阻数据，确定的上临界磁场分别为38 T和45 T<sup>[59]</sup>。接着，他们以La—Y合金为原料<sup>[61]</sup>，合成了一系列La—Y—H富氢笼合物，具有与LaH<sub>10</sub>相似的笼状结构，在183 GPa下具有253 K的超导转变温度。崔田研究组以氨硼烷为氢源通过激光加热在高压下合成了F-43m-PrH<sub>9</sub>和P6<sub>3</sub>/mmc-PrH<sub>9</sub>，但发现130 GPa下的 $T_c$ 低于9 K<sup>[56]</sup>，理论计算表明超导和镧离子的磁有序在高压下共存，这可能是镧富氢化合物 $T_c$ 如此低的原因。他们还合成了赝立方结构的BaH<sub>12</sub>，该氢化物在75 GPa就可以稳定存在且保持如此高的氢含量，但结构中包含类氢分子，对费米面附近的态密度没有实质贡献，使得其在140 GPa下的 $T_c$ 仅20 K<sup>[60]</sup>。洪芳等人在约200 GPa下合成了单斜C2/m-SnH<sub>12</sub>并观察到约70 K的超导转变<sup>[62]</sup>。SnH<sub>12</sub>和BaH<sub>12</sub>都具有较低的对称性，且结构中含有大量的类氢分子，不利于实现较高 $T_c$ 。但是，如果能够通过电子掺杂破坏这些类氢分子，有可能大幅提高 $T_c$ 。例如，2019年马琰铭研究组曾预测，通过Li掺杂MgH<sub>16</sub>而得到氢笼结构的Li<sub>2</sub>MgH<sub>16</sub>，在250 GPa下具有约473 K的 $T_c$ <sup>[63]</sup>。最近还有实验表明，在合成镧氢化合物后升温测试发现了556 K开始超导的迹象<sup>[64]</sup>，需要进一步的验证。此外，E. Snider等在低压下利用激光催化C—S混合物与氢反应，反应的产物在280 GPa下具有高达287 K的室温超导电性，不过超导产物的化学组分和晶体结构仍不清楚<sup>[65]</sup>。最近，富氢化物高温超导体的理论和实验研究迅猛发展，但基于金刚石对顶砧的激光加热合成和物性测试技术对实验也提出了很高的要求，目前仍然存在很多困难和挑战。

## 6 高度富氢化物的高压实验挑战

目前，高度富氢化物高温超导体的合成与物性测试均以金刚石对顶砧高压技术为基础，需要结合激光加热、电极铺设及氢气源加载等技术。多种技术相结合也使得富氢化合物超导研究困难重重。金刚石对顶砧技术由来已久，早在1959年Wier、Van Valkenburg、Bunting和Lippincott首次使用金刚石作压砧完成了高压实验<sup>[66]</sup>。1978年，Mao和Bell对金刚石压砧进行了改进<sup>[67]</sup>，砧面边缘具有适当的角度倒角，使得静态压强可以突破100 GPa的极限。如图5所示，金刚石压腔主要包含金刚石压砧、压砧垫块、密封垫和压腔腔体。金刚石对顶砧产生高压的工作原理很简单： $P=F/S$ ，样品放到一对足够小的金刚石压砧之间，通过对金刚石压砧施加一定的单轴压力就可以在样品区域附近达到很高的压强。因此，想要得到更高的压强，就要使用更小的压砧台面。目前，高度富氢化物往往需要超过100 GPa的超高压才能金属化并出现超导电性，因而研究中通常采用砧面小于100 μm的金刚石压砧，这对高压实验提出了很大的挑战。

在富氢化物高温超导研究中，电阻率测试必不可少，其中关键环节是电极的铺设。目前主要有三种方法：(1)聚焦离子束沉积法，利用Ga或者Xe离子束携带铂离子可以直接在金刚石表面沉积塑造电极，精确度可达20 nm，因而非常适合在小砧面上铺设电极。利用这种技术制作的电极可以承受240 GPa以上的压强<sup>[68]</sup>，但价格昂

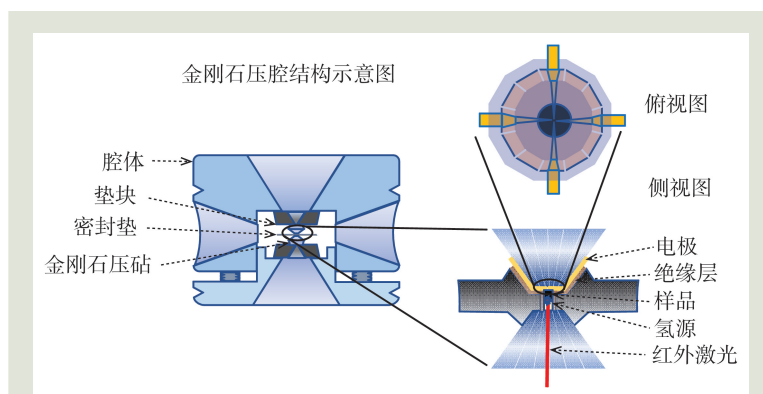


图5 金刚石压腔结构示意图及激光加热中的样品区布置



贵；(2)溅射电极法，金刚石压砧表面覆盖带有四个狭缝的掩模版，把金属(Mo、Ti、Al、Ta等)直接溅射在金刚石表面以形成欧姆接触的电极，电极表面也常需覆盖一层金或者铂来防氧化，成本不高，但流程复杂；(3)手工铺设电极，这是金刚石压砧电学测试中更为常见的电极铺设方法，该方法成本低，操作流程简单，电极连接也更牢固，但由于微米尺度的电极难于操作，对实验人员精细操作的能力也是很大的考验，手工铺设电极很难应用于50 μm以下的小砧面压砧。

激光加热是富氢化合物原位合成的常用方法，利用激光加热技术最高可以将样品加热到6700 K<sup>[69]</sup>。红外激光通过金刚石窗口加热吸收激光的样品，而不会加热压砧、密封垫和金刚石压腔的其他部分，从而减小了高温对设备的影响。激光加热时，样品的温度可以由光谱测试系统实时精确测量，温度  $T$  可以通过热辐射光谱由 Planck 方程拟合：

$$I_l = c_1 \varepsilon_l l^{-5} [\exp(\frac{c_2}{lT}) - 1]^{-1}, \quad (3)$$

其中  $I_l$  是光谱强度， $l$  是波长， $\varepsilon_l$  是辐射系数，不透明样品近似为黑体<sup>[70]</sup>，常数  $c_1 = 2\pi hc^2$ ， $c_2 = hc/k$ 。不需要对金刚石压腔本身进行改装，激光加热技术可以在不损伤金刚石的前提下将样品加热到1000 K以上的高温，脉冲式加热方式更是大大减小了加热对金刚石的损伤。但激光加热的样

品区域较小，温度梯度很大，使得合成产物的相纯度难以把控。

合成富氢化物过程中所需的氢源主要有两种选择：(1)压缩氢气或液氢，危险性较大，低温密封操作难度高，加压容易渗出，另外氢会使金刚石对顶砧氢化，导致耐压性减弱、金刚石易碎；(2)以氨硼烷为代表的固体氢源，容易操作但氢气量较少，氢源需要在高温下放氢，激光加热也因此成了必要环节，金刚石压砧在较大的温差下产生的应力也容易导致金刚石破碎。

虽然经过半个多世纪的发展，金刚石对顶砧技术已经十分成熟且兼容一系列测试表征手段，但在实验上利用金刚石对顶砧研究富氢化合物超导体依然十分具有挑战性。目前富氢化物的合成都需要100 GPa以上的高压，金刚石对顶砧的砧面一般小于100 μm，电极的铺设十分困难，操作难度很大，实验周期长且失败率高。激光加热合成环节对电极和金刚石都有可能带来损伤，从而导致实验失败。因此，以上困难仍然是富氢化合物超导研究的一道门槛，实验技术上的不断创新和优化将会极大促进这一领域的发展。

## 7 富氢化物高温超导体的研究展望

在高温超导研究领域，通过富氢化物实现室温超导无疑是一个很重要的研究方向。虽然目前

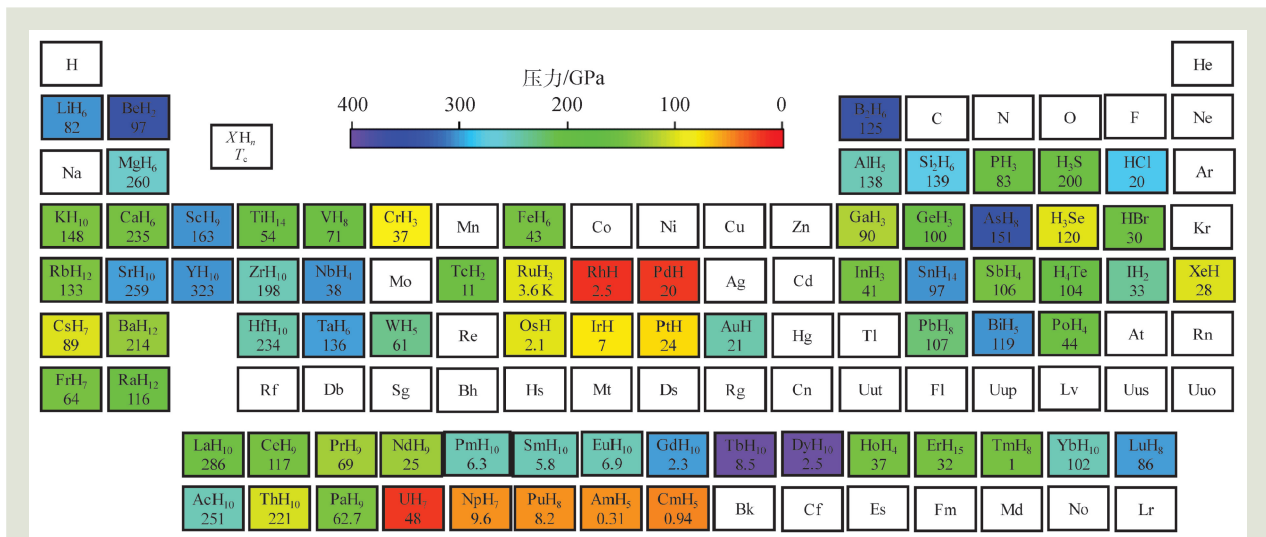


图6 理论预测具有较高  $T_c$  的二元氢化物周期表<sup>[29, 71, 72]</sup>



来看,高度富氢化物超导体只能在极端高压条件下才可以存在,实际应用的可能性很小,但对其开展理论和实验研究仍然具有重要意义。通过对高度富氢化物高温超导体进行研究,可以获得具体材料中实现高温超导的关键信息,对以后在常压下设计并实现高温超导具有重要的指导意义。

目前理论上已经预测了多个二元氢化物高温超导体,相信在未来一段时间从实验上进行验证将是努力的方向之一。对富氢化物的理论研究表明,绝大部分二元氢化物(图6)并没有 $\text{H}_3\text{S}$ 或 $\text{LaH}_{10}$ 那么高的 $T_c$ ,如何更有针对性地去探索更多具有高 $T_c$ 的富氢化物是一个非常重要的课题。其中一个思路是引入新元素,破坏高度富氢化物中的类氢分子从而实现高 $T_c$ ,典型例子就是前面提到的 $\text{Li}_2\text{MgH}_{16}$ 。 $\text{MgH}_{16}$ 结构中包含大量的类 $\text{H}_2$ 或类 $\text{H}_3$ 分子,其中氢原子的电子只能占据远离费米面的低能成键轨道,造成费米面附近的电子态密度不高。通过掺入某些金属元素(如Li)可以引入额外的电子,填充 $\text{H}_2$ 或 $\text{H}_3$ 分子的反键态使氢分子解体。Li和Mg具有相似的原子半径,电负性更小,因而两个Li原子可以提供更多的电子,氢分子解体后氢化物重新形成稳定的笼状结构,对称性也提高。类似的例子还有 $\text{CaYH}_{12}$ 。<sup>[73, 74]</sup>另一个思路是元素掺杂,以一个在高压下热力学稳定二元氢化物金属相为出发点,通过替代其中的非氢原子来调节费米能级,改变费米面形状,诱发可以提高电-声耦合强度的晶体结构或电子态相变。例如,在200 GPa的压强下,通过在 $\text{H}_3\text{S}$ 中掺杂6.25%的磷(空穴掺杂)可以将其 $T_c$ 从189 K提高到212 K<sup>[75]</sup>,理论预测 $\text{H}_3\text{S}_{0.925}\text{P}_{0.075}$ 在250 GPa时 $T_c$ 可以达到280 K<sup>[76]</sup>。另外,也有理论预测,在 $\text{LaH}_{10}$ 中掺入一定比例的Al可以有效提高费米面附近的电子态密度,进而提高 $T_c$ 。<sup>[77]</sup>然而,目前在高压下获得三元甚至有目标性地进行化学元素掺杂在实验上仍有难度。

此外,实验和理论计算都表明,富氢化物在高压下往往具有丰富的相图,因此在合成过程中一般要遵循特定的合成路径。以硫化物为例, $\text{H}_2\text{S}$ 原料似乎只能在低温下注入样品腔才能合成

高 $T_c$ 的样品。K. Shimizu等<sup>[78]</sup>发现,在200 K装入的样品降温到150 K再加压到150 GPa,第一次从150 K降温可以在70 K观察到超导转变,升温和降温曲线在130 K以上有很大差别;升到室温再次降温时电阻在180 K便开始下掉,超导转变的温区较宽,与第一次降温时的电阻结果显著不同。另外,理论研究表明,有些氢化物在高压下处于亚稳态,即不同组分的氢化物很容易在较大的压力区间共存,如 $\text{PH}_x$ <sup>[79-81]</sup>、 $\text{LiH}_x$ 。<sup>[82]</sup>因此,未来要想更有效地进行富氢化物的实验探索,如何选择合适的前驱体以及加温、加压路径都是非常关键的因素,这不仅需要实验的探索,发展更精确和全面的理论结构搜索手段也将大有裨益。

目前,富氢化物高温超导体的实验研究还处于起步阶段,物性表征手段非常有限,确切的抗磁实验证据仍然缺乏。如何在极端高压下实现抗磁信号的准确探测是一个值得努力的方向。2002年,Timofeev等人提出双调频的方法<sup>[83]</sup>,这一方法可以探测超导转变以及铁磁转变,最高可探测230 GPa下的超导转变,一直保持着超导磁化率测量的压强记录。Drozdov等测试硫氢系统超导抗磁信号采用的是特制的小尺寸(直径<9 mm)金刚石压腔<sup>[42]</sup>,这种压腔可放置在商用的磁性测试系统(QD-MPMS)中,利用其中的超导量子干涉器件(SQUID)完成抗磁信号测试,但样品的体积仍不能太小。包括 $\text{LaH}_{10}$ 在内的稀土富氢化合物没有测试超导抗磁性,主要是由于合成的样品体积太小(约2—10  $\mu\text{m}$ ),信号太弱。近年来迅速发展的金刚石氮空位技术适用于微区弱磁信号探测,氮空位中的电子自旋态对磁场变化极为敏感,而且氮空位的极化、控制和探测与金刚石对顶砧高压技术兼容。实际上,光探测磁共振金刚石氮空位探测已经应用于金刚石压砧高压磁信号测试<sup>[84, 85]</sup>,但目前金刚石氮空位探测实验压强最高只能达到60 GPa<sup>[86]</sup>。尽管如此,由于金刚石氮空位技术对微弱信号的敏感性高,在未来极有可能发展成为适用于氢化物超导体抗磁信号探测的技术方法。此外,要想从实验上获得更多富氢高温超导材料实现高 $T_c$ 的关键信息,以指导常压下

室温超导体的设计合成, 还需要发展更多能与金刚石对顶砧技术相结合的实验研究手段, 如探测超导配对、电子结构等信息的实验技术。

另一个重要的研究方向是如何进一步降低实现富氢化物金属化以及超导的压力条件。最近有理论预测的氢化物LaBH<sub>8</sub>在50 GPa就可以稳定存

在<sup>[87]</sup>, 但可能具有126 K的超导转变温度, 其中B—H形成BH<sub>6</sub>立方体氢笼单元, 这样的单元围绕在La原子周围, 使得H<sub>24</sub>笼结构可以在很低的压力下稳定存在。将LaH<sub>10</sub>这类离子键氢笼化合物与H<sub>3</sub>S这类共价键氢化物相结合或许是降低压力并保持高T<sub>c</sub>的一个研究思路。

## 参考文献

- [1] Onnes H K. *Leiden Comm.*, 1911, 122b, 122c
- [2] <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1913/summary/>
- [3] Meissner W, Ochsenfeld R. *Naturwissenschaften*, 1933, 21: 787
- [4] Testardi L R, Wernick J H, Royer W A. *Solid State Commun.*, 1974, 15: 1
- [5] Bednorz J G, Mueller K A. *Z. Phys. B*, 1986, 64: 189
- [6] <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1987/summary/>
- [7] Tarascon J M, Greene L H, McKinnon W R *et al.* *Science*, 1987, 235: 1373
- [8] 赵忠贤, 陈立泉, 杨乾声 等. *科学通报*, 1987, 32: 817
- [9] Wu M K, Ashburn J R, Torng C J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58: 908
- [10] Statt B W, Wang Z, Lee M J G *et al.* *Physica C*, 1988, 156: 251
- [11] Subramanian M A, Calabrese J C, Torardi C C *et al.* *Nature*, 1988, 332: 420
- [12] Yu J, Massidda S, Freeman A J. *Physica C Supercond.*, 1988, 152: 273
- [13] Gao L, Huang Z J, Meng R L *et al.* *Physica C Supercond.*, 1993, 213: 261
- [14] Gao L, Xue Y Y, Chen F *et al.* *Phys. Rev. B*, 1994, 50: 4260
- [15] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T *et al.* *Nature*, 2001, 410: 63
- [16] McMillan W L. *Phys. Rev.*, 1968, 167: 331
- [17] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 3296
- [18] Lorenz B, Sasmal K, Chaudhury R P *et al.* *Phys. Rev. B*, 2008, 78: 012505
- [19] Chen X H, Wu T, Wu G *et al.* *Nature*, 2008, 453: 761
- [20] Chen G F, Li Z, Wu D *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2008, 25: 2235
- [21] Cheng P, Yang H, Jia Y *et al.* *Phys. Rev. B*, 2008, 78: 134508
- [22] Ren Z A, Lu W, Yang J *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2008, 82: 2215
- [23] Margadonna S, Takabayashi Y, McDonald M T *et al.* *Phys. Rev. B*, 2009, 79: 014503
- [24] Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2008, 105: 14262
- [25] Rotter M, Tegel M, Johrendt D. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101: 107006
- [26] Wang Q Y, Li Z, Zhang W H *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2012, 108: 037402
- [27] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R. *Physica*, 1957, 24: 275
- [28] <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1972/summary/>
- [29] Flores-Livas J A, Boeri L, Sanna A *et al.* *Phys. Rep.*, 2020, 856: 1
- [30] Wigner E, Huntington H B. *J. Chem. Phys.*, 1935, 3: 764
- [31] Ashcroft N W. *Phys. Rev. Lett.*, 1968, 21: 1748
- [32] Dalladay-Simpson P, Howie R T, Gregoryanz E. *Nature*, 2016, 529: 63
- [33] Dias R P, Silvera I F. *Science*, 2017, 355: 715
- [34] Dias R P, Silvera I F. *Science*, 2017, 357: eaa05843
- [35] Ashcroft N W. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92: 187002
- [36] Satterthwaite C B, Toepke I L. *Phys. Rev. Lett.*, 1970, 25: 741
- [37] Stritzker B. *Zeitschrift Fur Physik*, 1974, 268: 261
- [38] Eremets M I, Trojan I A, Medvedev S A *et al.* *Science*, 2008, 319: 1506
- [39] Degtyareva O, Proctor J E, Guillaume C L *et al.* *Solid State Commun.*, 2009, 149: 1583
- [40] Chen X J, Struzhkin V V, Song Y *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2008, 105: 20
- [41] Li Y, Hao J, Liu H *et al.* *J. Chem. Phys.*, 2014, 140: 174712
- [42] Drozdov A P, Eremets M I, Troyan I A *et al.* *Nature*, 2015, 525: 73
- [43] Duan D, Liu Y, Tian F *et al.* *Sci. Rep.*, 2014, 4: 6968
- [44] Mozaffari S, Sun D, Minkov V S *et al.* *Nat. Commun.*, 2019, 10: 2522
- [45] Drozdov A P, Eremets M I, Troyan I A. 2015, arXiv: 1508.06224
- [46] Flores-Livas J A, Amsler M, Heil C *et al.* *Phys. Rev. B*, 2016, 93: 020508
- [47] Peng F, Sun Y, Pickard C J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2017, 119: 107001
- [48] Liu H, Naumov I I, Hoffmann R *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2017, 114: 6990
- [49] Jones R O. *J. Chem. Phys.*, 1999, 110: 5189
- [50] Jaussaud N, Pouchard M, Gravereau P *et al.* *Inorg. Chem.*, 2005, 44: 2210
- [51] Yamanaka S. *Dalton Trans.*, 2010, 39: 1901
- [52] Somayazulu M, Ahart M, Mishra A K *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2019, 122: 027001
- [53] Drozdov A P, Kong P P, Minkov V S *et al.* *Nature*, 2019, 569: 528
- [54] Kong P P, Minkov V S, Kuzovnikov M A *et al.* 2019, arXiv: 1909.10482
- [55] Salke N P, Davari Esfahani M M, Zhang Y *et al.* *Nat. Commun.*, 2019, 10: 4453

- [56] Zhou D, Semenok D V, Duan D *et al.* *Sci. Adv.*, 2020, 6: eaax6849
- [57] Li X, Huang X L, Duan D F *et al.* *Nature Commun.*, 2019, 10: 3461
- [58] Chen W H, Semenok D V, Huang X L *et al.* 2021, arXiv: 2101.01315
- [59] Semenok D V, Kvashnin A G, Ivanova A G *et al.* *Mater. Today*, 2020, 33:36
- [60] Chen W H, Semenok D V, Kvashnin A G *et al.* *Nature Commun.*, 2021, 12:273
- [61] Semenok D V, Troyan I A, Kvashnin A G *et al.* 2020, arXiv: 2012.04787
- [62] Hong F, Shan P F, Yang L X *et al.* 2021, arXiv:2101.02846
- [63] Sun Y, Lv J, Xie Y, Liu H Y *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2019, 123: 097001
- [64] Grockowiak A D, Ahart M, Helm T *et al.* 2020, arXiv: 2006.03004
- [65] Snider E, Dasenbrock-Gammon N, McBride R *et al.* *Nature*, 2020, 586:373
- [66] Weir C E, Lippincott E R, Valkenburg A V *et al.* *J. Res. Natl. Inst. Stan.*, 1959, 63:55
- [67] Mao H K, Bell P M. *Science*, 1978, 200: 1145
- [68] Rotundu C R, Cuk T, Greene R L *et al.* *Rev. Sci. Instrum.*, 2013, 84:063903
- [69] Boehler R. *Rev. Geophys.*, 2000, 38:221
- [70] Deng J, Du Z, Benedetti L R *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2017, 121: 025901
- [71] Bi T, Zarifi N, Terpstra T *et al.* The search for superconductivity in high pressure hydrides. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Elsevier, 2019
- [72] Semenok D V, Kruglov I A, Savkin I A *et al.* *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2020, 24:100808
- [73] Liang X, Bergara A, Wang L *et al.* *Phys. Rev. B*, 2019, 99: 100505
- [74] Xie H, Duan D, Shao Z *et al.* *J. Phys. Condens. Matter*, 2019, 31:245404
- [75] Nakanishi A, Ishikawa T, Shimizu K. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2018, 87:124711
- [76] Ge Y, Zhang F, Yao Y. *Phys. Rev. B*, 2016, 93:224513
- [77] Flores-Livas J A, Wang T C, Nomoto T *et al.* 2020, arXiv: 2010.06446
- [78] Shimizu K. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2020, 89:051005
- [79] Liu H, Li Y, Gao G *et al.* *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120:3458
- [80] Shamp A, Terpstra T, Bi T *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138: 1884
- [81] Bi T, Miller D P, Shamp A *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56:10192
- [82] Xie Y, Li Q, Oganov A R *et al.* *Acta Crystallographica Section C*, 2014, 70:104
- [83] Timofeev Y A, Struzhkin V V, Hemley R J *et al.* *Rev. Sci. Instrum.*, 2002, 73:371
- [84] Lesik M, Plisson T, Toraille L *et al.* *Science*, 2019, 366:1359
- [85] Shang Y X, Hong F, Dai J H *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2019, 36: 086201
- [86] Doherty M W, Struzhkin V V, Simpson D A *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2014, 112:047601
- [87] Di Cataldo S, Heil C, von der Linden W *et al.* 2021, arXiv: 2102.11227

读者和编者

## 订阅《物理》得好礼

——超值回馈《岁月留痕——<物理>四十年集萃》

部特推出优惠订阅活动：向编辑部连续订阅2年《物理》杂志，将获赠《岁月留痕——<物理>四十年集萃》一本。该书收录了1972年到2012年《物理》发表的40篇文章，476页精美印刷，定价68元，值得收藏。

希望读者们爱上《物理》!

为答谢广大读者长期以来的关爱和支持，《物理》编辑

订阅方式(编辑部直接订阅优惠价180元/年)

### (1) 邮局汇款

收款人地址：北京市中关村南三街8号中科院物理所，100190

收款人姓名：《物理》编辑部

### (2) 银行汇款

开户行：农行北京科院南路支行

户名：中国科学院物理研究所

帐号：11 250 1010 4000 5699

(请注明《物理》编辑部)

咨询电话：010-82649029；82649277

Email: physics@iphy.ac.cn