

DOI: 10.11858/gywlxb.20251268

三元氢化物 (Th,Y)H₁₀ 的合成及超导电性

宋晓旭^{1,2}, 郝晓宽^{1,2}, 牛景雨^{1,2}, 高国英^{1,2}, 田永君^{1,2}

(1. 燕山大学亚稳材料全国重点实验室, 河北 秦皇岛 066000;

2. 燕山大学材料科学与工程学院, 河北 秦皇岛 066000)

摘要:近年来, 氢基超导体在高压下实现的近室温超导引起了广泛关注, 然而, 大多数具有高超导转变温度 (T_c) 的氢化物需要在极高的压力下才能稳定, 极大地限制了其应用潜力。为此, 提出了在三元 Th-Y-H 体系中探索中等压力下获得高 T_c 超导体的可能性。利用金刚石对顶砧, 结合原位激光加热技术, 以钍 (Th)、氢化钇 (YH₃) 和氨硼烷 (NH₃BH₃) 为前驱体, 在高温高压条件下合成了 Th-Y-H 三元氢化物。结合同步辐射 X 射线衍射测量与理论研究结果, 确定其主要产物为立方相的 (Th,Y)H₁₀, 其中 Y 的占比为 10%~15%。电输运测量结果显示, 相近压力下其 T_c 较 ThH₁₀ 提升约 10%, 在 144 GPa 下样品的 T_c 最高可达 184 K, 且在降压至 100 GPa 时仍可达 170 K, 接近该压力下已知氢化物的最高 T_c 纪录。外加磁场下的测试进一步证实了超导的存在, 并基于 WHH 模型和 GL 模型估算其上临界场分别为 52 和 39 T。研究结果表明, Th-Y-H 是具有优异超导性的三元超导材料体系, 通过在二元体系中合理引入新的元素, 可有效调控晶体稳定性和电子性质, 为在中等压力甚至低压下探索高 T_c 超导氢化物提供了新的思路与实验依据。

关键词:三元氢化物; 超导电性; Th-Y-H 体系; 高压; 超导转变温度

中图分类号: O511.3; O521.2; O643.15

文献标志码: A

近年来, LaH₁₀ 在超导转变温度 (T_c) 上的突破性进展是氢基超导体研究的一个重要里程碑^[1-2], 推动了该领域的研究热潮。此后, 陆续合成了多种稀土/碱土金属氢化物超导体, 在实验中成功证实了早前的理论预测。然而, 一个显著的局限性也随之浮现: 对于 T_c 超过 200 K 的氢化物, 如 YH₉^[3]、YH₆^[4]、CaH₆^[5-6] 等, 其稳定压力普遍高于 150 GPa; 而对于能够在 100 GPa 压力下稳定存在的 CeH₉、CeH₁₀^[7] 等氢化物, 其 T_c 却最高只达到 115 K。如何在实现高 T_c 的同时降低所需压力, 已成为当前氢基超导体面临的新挑战。随着绝大多数二元氢化物的潜在相图在理论和实验上被逐步探明, 研究者的视线也开始转向结构更丰富、调控自由度更高的三元氢化物体系。

在对三元氢化物的实验探索中, 以 La-H 二元体系为基础的 La-X-H 系列体系被率先研究, 至今已成功制备出 9 种该系列三元超导氢化物^[8-17]。其中, 以 La-Ce 合金为原料合成的 (La,Ce)H₁₀^[11] 在 130 GPa 下的 T_c 达 200 K, 与同等压力下 LaH₁₀ 的 T_c 持平, 且其优势在于该超导相可成功保留至百吉帕压力以下——在 100 GPa 时仍被观测到 165~175 K 的 T_c , 刷新了该压力下的超导纪录。另一方面, 以 La-Be 合金为前驱体制备的 LaBeH₈^[12], 则首次在 80 GPa 下实现了超过 100 K 的 T_c , 其晶体结构与理

* 收稿日期: 2025-11-26; 修回日期: 2025-12-28

基金项目: 国家自然科学基金(52372261, 52288102); 河北省自然科学基金(E2024203045); 河北省科技计划项目(225A1102D); 国家重点研发计划(2022YFA1402300)

第一作者: 宋晓旭(1996—), 男, 博士研究生, 主要从事新型亚稳材料的理论设计与实验合成研究。

E-mail: songxiaoxu@stumail.ysu.edu.cn

通信作者: 高国英(1981—), 女, 博士, 教授, 主要从事新型亚稳材料的理论设计与实验合成研究。

E-mail: gaoguoying@ysu.edu.cn

论预测的高 T_c 相一致。另外,即便不用合金作为前驱体,只将 La 和 B 单质以两层相叠的方式置于氨硼烷之间,亦能在高温高压条件下合成化学计量的 LaB₂H₈^[15],其稳定压力可低至 59 GPa,且 100 GPa 时的 T_c 与 LaBeH₈ 相当。此外,以相似方法合成的 (Y,S)H₆ 相较于 YH₆^[18],其 T_c 提升了约 20 K,而以 Y-Ca 合金为前驱体制备的 (Y,Ca)H₆^[19] 则在保持高 T_c 的同时将稳定压力降低了 15~20 GPa。上述研究结果表明:合理地引入第三组元可有效调控二元氢化物的晶体结构或电子性能,从而将二元氢化物中的高 T_c 结构稳定至更低压力,且进一步提升 T_c 。由此可见,在具有高 T_c 且中等压力下稳定的二元氢化物体系的基础上实施多元化,有望取得更大的突破。

对二元 Th-H 体系的调研显示,2020 年,研究人员在约 170 GPa 高压下合成了 ThH₉ 和 ThH₁₀^[20],测得其 T_c 分别约为 140 和 160 K。更有意义的是,实验观测到 ThH₁₀ 的晶体结构在低于 100 GPa 的条件下仍然稳定,且有理论预测其 T_c 将随压力下降而逐步上升,在 100 GPa 时有望达到 241 K^[21]。这一发现激发了在 Th-H 体系中开展三元掺杂研究的兴趣。近两年,理论研究共同聚焦于三元体系——Th-Y-H,不同结构搜索方法均表明,该三元体系在 150~200 GPa 压力范围内可形成一系列热力学稳定的超导相,例如: Ghaffar 等^[22] 利用 USPEX 预测 $P\bar{6}m2$ ThYH₁₈ 的 T_c 在 200 GPa 下为 222 K; Wang 等^[23] 借助深度学习模型,同样确认了该相在 200 GPa 下的稳定性,并预测其 T_c 为 209 K; Jiang 等^[24] 则通过大规模笼型结构筛选策略,预测 $P6/mmm$ ThY₂H₂₄ 在 150 GPa 下热力学稳定,并预估其 T_c 高达 303 K。这些系统的理论工作为本研究的开展指明了具有高度可行性的探索方向。

本研究拟采用金刚石对顶砧(diamond anvil cell, DAC)高压技术,结合原位激光加热方法,开展三元 Th-Y-H 体系的高温高压合成与物性研究;通过同步辐射 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)进行结构表征,结合理论模拟,确定超导相的组分和晶体结构;利用低温强磁场测量系统,研究合成样品的电输运性质,并验证其超导电性,以期为今后在百吉帕压力下探索三元及多元氢化物提供有益的实验依据与方法借鉴。

1 研究方法

1.1 样品合成

本研究使用对称型 DAC 装置,搭配 II as 型超低荧光金刚石压砧,砧面直径为 50~80 μm ,以 8°角斜切至 200~300 μm 。采用铌与氧化铝/环氧树脂复合垫圈固定样品并绝缘电极。装样前,样品室直径为 30~55 μm ,高度为 10~15 μm 。为避免氧化,将钍(Th)、氢化钇(YH₃)和氨硼烷(NH₃BH₃)以层叠方式在手套箱(O₂和 H₂O 的体积分数均小于 1.0×10^{-8})中装入样品腔,将总厚度为 2~3 μm 的 Th 和 YH₃ 夹在 NH₃BH₃ 之间。在室温下将样品压缩至约 175 GPa(样品 HS1)和 150 GPa(样品 LS1 和 LS2),随后用 YGA 激光器(波长 1070 nm)对样品进行单侧加热,激光光斑直径约 10 μm ,加热温度达 2000 K,持续时间为 10~20 s。根据 Akahama 校准的一级金刚石拉曼峰边缘位置^[25-26]确定样品腔内压力。

1.2 结构和超导表征

样品 HS1 的同步辐射 XRD 测试在德国同步辐射加速器(DESY)的 P02.2 线站进行,测试波长为 0.2906 Å,光斑大小为 2 $\mu\text{m}\times 2 \mu\text{m}$,采用 PerkinElmer 公司的 XRD1621 作为探测器,距样品 200 mm;样品 LS2 的 XRD 图谱在上海同步辐射光源的 BL17UM 线站采集,测试波长为 0.4834 Å,光斑大小为 2 $\mu\text{m}\times 5 \mu\text{m}$,探测器型号为 EIGER2-X-16M,距样品 300 mm。2 次测试的仪器参数均由 CeO₂ 校准,使用 Diopatas 软件包将 XRD 图谱转换为一维曲线^[27],并通过 GSAS 软件包完成对 XRD 谱的 Rietveld 精修^[28]。采用范德堡四电极法测量样品的电输运性质,4 个铂电极布置于样品腔内,并通过铜线与外部设备连接,测试电流为 1 mA,测试所用设备为飞斯科公司的低温强磁场综合测量系统,该设备可提供 14 T 的磁场。

1.3 理论研究方法

使用基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)平面波赝势方法的 VASP 软件^[29]计算晶体

结构的焓值。计算过程中, 交换关联泛函选择广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 的 PBE^[30], 采用投影缀加平面波 (projector augmented wave, PAW) 赝势方法^[31]。平面波截断能设定为 800 eV, 针对不同结构, 采用合适的 Monkhorst-Pack k 点网格, 确保计算的数值收敛在 1 meV/atom。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

为确定高压下合成样品的晶体结构, 本研究分别对样品 HS1 和样品 LS2 进行原位 XRD 测试, 压力范围分别为 90~170 GPa 和 95~146 GPa。如图 1(a) 的 Rietveld 精修结果所示, 样品 LS2 主要由面心立方 (face-centered cubic, FCC) 结构组成, 并含有少量的密排六方 (hexagonal close-packed, HCP) 结构相, 与二元 Th-H 体系中已合成的超导氢化物 $Fm\bar{3}m$ ThH₁₀ 和 $P6_3/mmc$ ThH₉ 的金属晶格相对应。基于各衍射峰的强度分析, FCC 相为主要组成, HCP 相所占比重较低。XRD 谱中出现的 $P6_3/mmc$ PtH 衍射信号源自 Pt 电极与氢气的反应产物。此外, 标记“*”的若干衍射峰无法归属为任何已知的单质、理论预测或实验合成的 Th-H 或 Y-H 二元氢化物, 暗示实验中可能生成了其他尚未识别的低氢含量相, 其具体结构有待进一步研究确认。

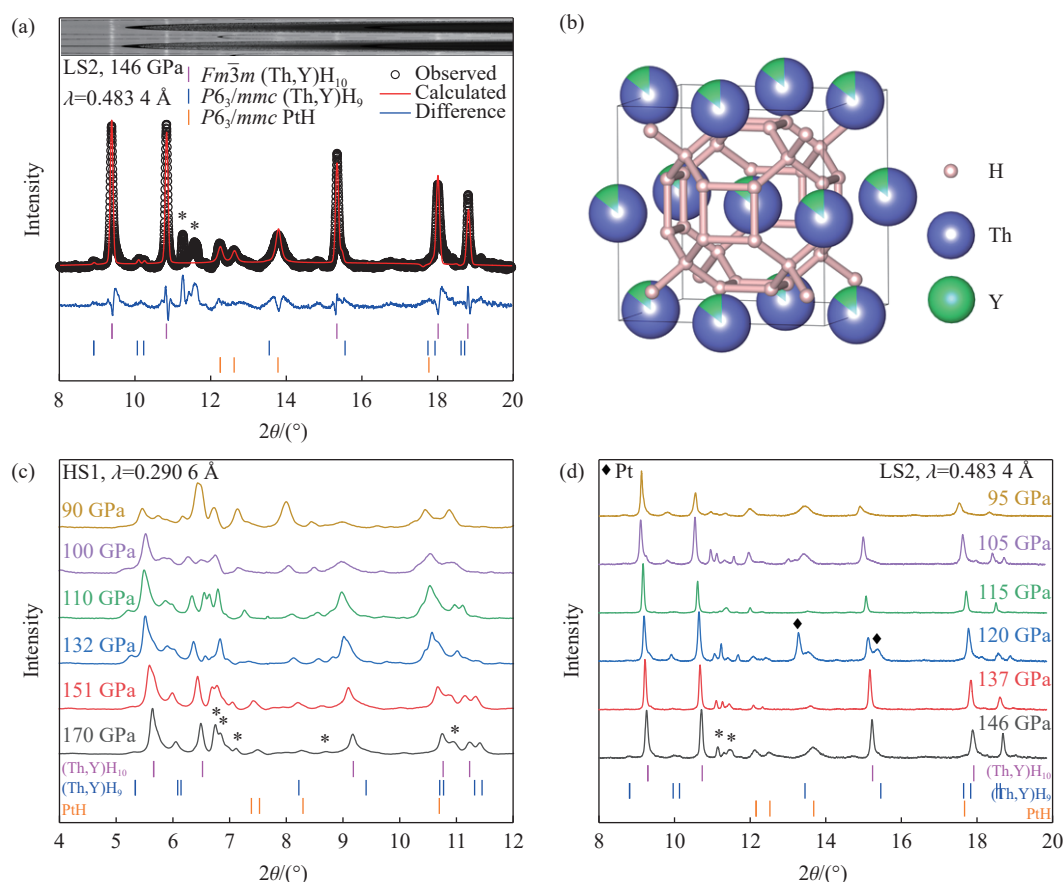


图 1 样品的 XRD 谱及 Rietveld 精修结果 (a)、晶体结构 (b), 以及样品 HS1 和样品 LS2 在降压过程的 XRD 谱 (c)~(d) (标记“*”的峰来自未知杂质)

Fig. 1 XRD patterns and Rietveld refinement results (a), crystal structure (b) and XRD patterns of samples HS1 (c) and LS2 (d) during decompression (The peaks marked with “*” are from the unknown impurity.)

如图 1(c) 和图 1(d) 所示, 加热后样品 HS1 和样品 LS2 的主相均为 FCC 相。在样品 HS1 从 170 GPa 降压至 110 GPa 的过程中, FCC 相的特征衍射峰持续存在, 并呈现出规律性的左移, 反映出主相结构未发生显著改变, 其体积随压力的降低而逐渐膨胀。然而, 当压力从 110 GPa 降至 100 GPa 时, 该衍射峰

出现反常的右移,表明此时发生了体积收缩现象。类似的行为在样品 LS2 的降压过程中也被观察到:当压力从 105 GPa 降至 95 GPa 时,FCC 相的衍射峰同样发生明显的右移。特别地,在样品 LS2 中,FCC 相的衍射峰的峰形清晰、强度显著,体现出较高的相纯度,进一步佐证了在 100 GPa 附近出现的体积收缩是该相的固有特性。基于已有研究,氢化物中出现此类现象通常归因于氢含量在降压过程中的急剧减少。

通过精修样品 HS1 和样品 LS2 在降压过程的 XRD 谱,得到 2 个样品在不同压力(p)下的体积(V),如图 2 所示。2 个样品中的 FCC 相在不同压力下的体积基本分布在同一 p - V 曲线上,进一步印证了主相成分的一致性。相较于 Semenok 等^[20]报道的 $Fm\bar{3}m$ ThH₁₀,本研究合成的 FCC 相展现出明显更小的晶胞体积,该差异可能源于 Y 原子的引入形成了三元 Th-Y-H 氢化物结构——Y 较小的原子半径引起晶格收缩(170 GPa 下单质 Th 与 Y 的体积差为 1.617 Å³)。在 100 GPa 以上的压力区间,二者的体积随压力的变化趋势高度吻合,在 170、150 和 120 GPa 处的体积差分别约为 0.57、0.54 和 0.56 Å³,这种变化的一致性表明本研究合成的样品与文献 [20] 报道的 ThH₁₀ 具有相近的氢含量。考虑到单质与化合物在化学键合、电子结构等方面的差异,不宜简单通过金属单质的体积差推算三元产物中 Y 的实际占比。因此,以 $Fm\bar{3}m$ ThH₁₀ 为母体结构,通过元素取代方式建立了 Y 原子占比分别为 50.0% 和 12.5% 的理论模型,即 Th_{0.5}Y_{0.5}H₁₀ 和 Th_{0.875}Y_{0.125}H₁₀。将其理论体积与实验测量值进行比较,发现在 100~170 GPa 范围内,Th_{0.875}Y_{0.125}H₁₀ 与实验样品间的偏差程度与理论研究及实验合成的 ThH₁₀ 所呈现的差异相当,且均在 130 GPa 附近与实验数据最为接近,说明实验中 Y 元素在晶格中的占比与 Th_{0.875}Y_{0.125}H₁₀ 接近。综合分析表明,样品 HS1 和样品 LS2 的主体相应为三元 (Th,Y)H₁₀,其中,Y 元素的原子百分比为 10%~15%。

2.2 超导性能表征

对合成的 3 个样品 HS1、LS1 和 LS2 均开展了低温电输运测试,以探究其超导电性。其中,样品 HS1 和样品 LS2 仅在加热合成后进行一次测量,而样品 LS1 在降压过程中进行了多次测量,初始压力为 144 GPa,降压间隔约为 15 GPa。与文献 [20] 报道的 ThH₁₀ 相比,在相近压力下制备的样品 HS1 在 170 GPa 时的 T_c 达到 176 K(图 3(a)),提升约 10%。值得注意的是,这一 T_c 的提升是在样品体积减小的前提下实现的,更有力地证实了生成产物并非氢含量较低的二元相,而是掺入 Y 元素形成的三元氢化物。结合图 1(c) 所示的 XRD 谱分析,该样品的化学成分较为复杂,在电输运测量中出现 2 个电阻下降台阶情况,且在 2 K 时仍有较高的残余电阻(约 0.02 Ω)。与本体系统内的二元氢化物实验结果对比(图 3(d)),其较低的 T_c 与文献 [32] 报道的 YH₄ 相当,说明在样品中可能存在该相。这类低氢相通常是由于激光加热过程中温度分布不均,在样品边缘温度偏低的区域形成的,在样品中心的 XRD 测量中并未识别到此相。对于在较低压力(150 GPa)下合成的样品 LS1,首次加热后观测到高达 184 K 的 T_c ,这也是本研究记录到的最高值。在 144 GPa 下的电输运测量过程中,其电阻值先降至较低水平,继而缓慢下降,直至约 25 K 时进入零电阻状态。降压后,室温电阻上升, T_c 下降,即使在降温至 2 K 时仍存有残余电阻(约 10⁻⁴ Ω)。在 100 GPa 时,该样品的 T_c 降至 170 K;而当压力进一步降低时,超导转变现象完全

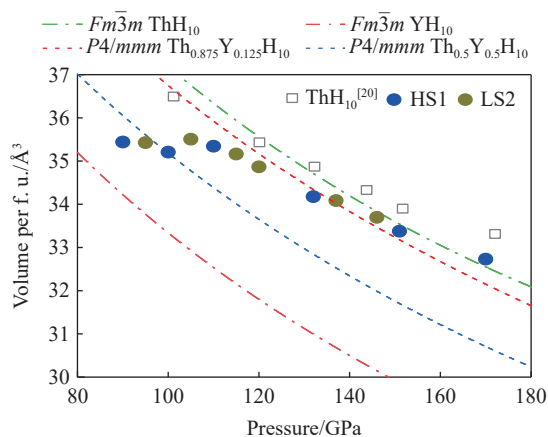


图 2 样品体积随压力的变化趋势(实心符号代表本工作的合成样品,空心符号代表文献 [20] 中的实验结果,虚线为理论计算的不同相的体积-压力曲线)

Fig. 2 Pressure-dependence of volume per f. u. of samples (The solid symbols represent the samples synthesized in this work, the hollow symbols represent the experimental results from the Ref. [20], and the dashed lines are the volume-pressure curves of different phases calculated theoretically.)

消失。样品 LS1 中超导态-金属态的转变, 与样品 HS1 和样品 LS2 中观察到的异常体积收缩所处的压力区间相吻合。这表明, 在 Th-Y-H 体系中, 样品的超导性能与其氢含量具有较强的依赖关系, 在 100~95 GPa 压力区间内, 氢含量的急剧减少是导致超导现象消失的主要原因。由图 3(c) 可见, 对于样品 LS2(与样品 LS1 在相同压力下合成), 其在 146 GPa 时的 T_c 为 174 K, 低于具有相近体积和组成的样品 HS1, 与样品 LS2 中 T_c 随压力变化的趋势($dT_c/dp > 0$)保持一致。相比之下, 样品 LS1 中观察到的更高 T_c 很可能与其不同的 Y 含量有关。如图 1(d) 的 XRD 谱所示, 样品 LS2 中的杂质相比较少, 电输运测量显示, 其在电阻骤降后迅速进入零电阻状态。

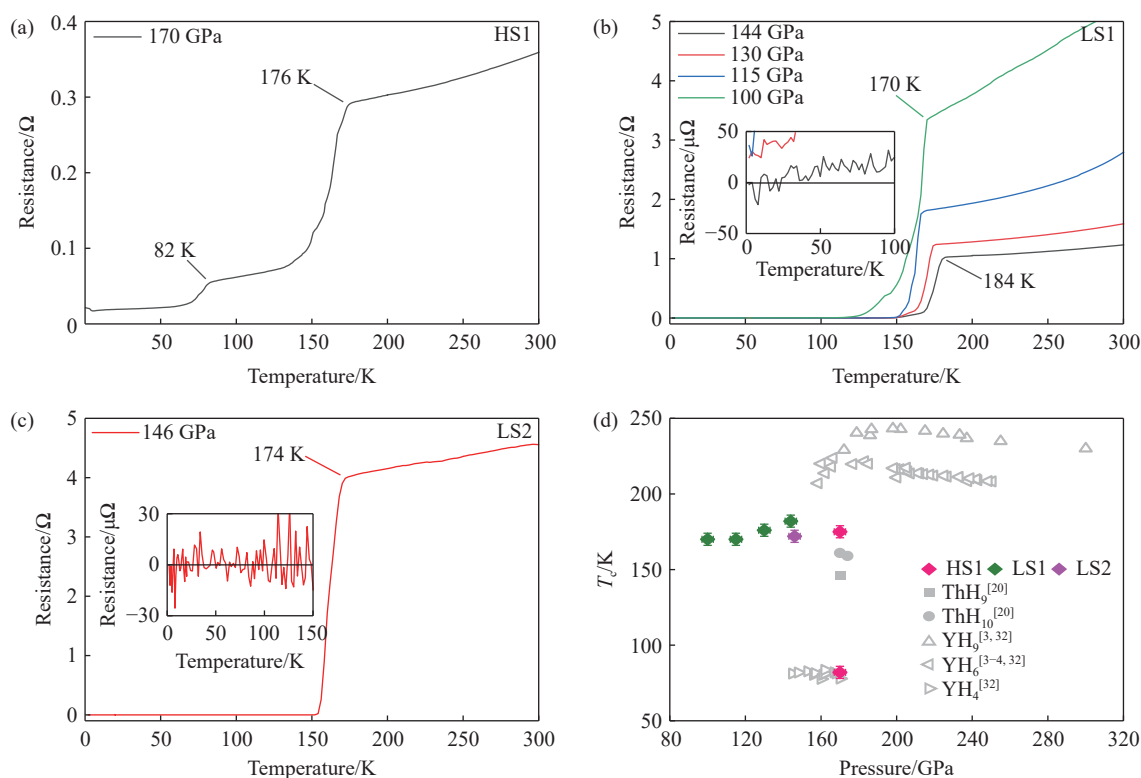


图3 不同样品的电输运测量结果 (a)~(c) 以及样品在不同压力下的 T_c 变化趋势及其与二元体系的对比 (d) (b)、(c) 中的插图为样品在低于 T_c 温度下的电输运测量结果, (d) 中的彩色符号为本实验测量结果, 灰色符号为其他工作中二元体系的实验测量结果^[3-4, 20, 32])

Fig. 3 Electrical transport measurements for different samples (a)–(c), and the trend of the extracted T_c with pressure and comparison with binary systems (d) (The insets in (b) and (c) show electrical transport measurements of the samples below T_c . The colored symbols in (d) represent results measured in this experiment, and the gray symbols represent the results measured in other studies on binary systems^[3-4, 20, 32].)

2.3 磁场对超导性能的影响

超导体除零电阻外的另一本质特征是迈斯纳效应, 即完全抗磁性。然而, 由于高压下合成的超氢化物样品尺寸通常在微米量级, 直接通过实验观测迈斯纳效应极具挑战性。依据传统超导理论, 可通过测量外加磁场对 T_c 产生的抑制作用来验证超导态的存在。如图 4(a) 所示, 在 144 GPa 压力下, 随着磁场从 0 T 增加至 12 T, 样品 LS1 的电阻骤降温度点明显向低温区偏移, 这一现象与零电阻行为的协同观测证实了超导现象的真实性。进一步, 基于 Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH) 模型^[33] 和 Ginzburg-Landau (GL) 模型^[34] 进行拟合, 如图 4(b) 所示, 该样品在 0 K 下的上临界场 $\mu_0 H_{c2}$ (μ_0 为真空磁导率, H_{c2} 为磁场强度) 分别为 52 和 39 T, 对应的相干长度分别为 25.2 和 29.1 Å, 较高的临界磁场与较短的相干长度均为第二类超导体典型特征。

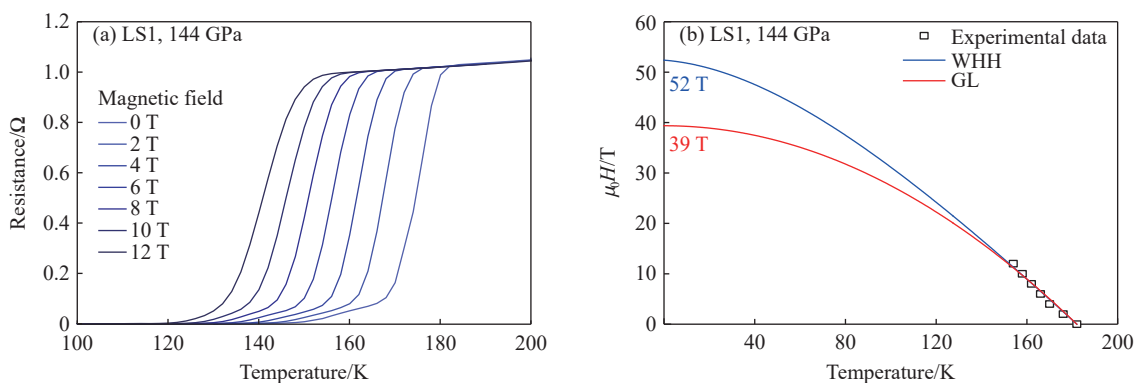


图 4 样品 LS1 在 0~12 T 外加磁场下的电输运测量结果 (a) 以及通过 WHH 和 GL 方程拟合的上临界场 (b)

Fig. 4 Electrical transport measurements of sample LS1 under varied magnetic fields from 0 to 12 T (a) and estimated upper critical fields via WHH and GL models (b)

2.4 对多元氢化物探索的启示

近年来,实验上已成功合成多种三元氢化物,其中,较为普遍的合成路径是通过预先制备合金前驱体(如熔炼或磁控溅射等方法),以 NH_3BH_3 作为氢源,在高温高压条件下进行,如 $(\text{La},\text{Y})\text{H}_{10}$ ^[8]、 $(\text{La},\text{Al})\text{H}_{10}$ ^[14] 以及 LaBeH_8 ^[12] 等均属此类;此外,亦有研究采用不同元素单质、低氢化物和 NH_3BH_3 为前驱体,在高压高温环境中完成反应,如 LaB_2H_8 ^[15] 和 $(\text{Y},\text{S})\text{H}_6$ ^[18] 等。本研究采用含氢化合物参与反应的做法^[35],尝试以金属 Th、金属氢化物 YH_3 和 NH_3BH_3 为初始反应物进行高温高压合成,虽成功获得了三元 $(\text{Th},\text{Y})\text{H}_{10}$ 相,但其中 Y 元素的含量远低于 Th,显示出该方法在元素比例控制方面存在明显局限。究其原因,一方面是样品装配过程中难以精确控制 Th 与 YH_3 的相对摩尔比,另一方面则可能反映了两者在高温高压环境下扩散融合的动力学障碍。类似现象在 Y-S-H 体系中亦可观察到,硫元素仅能以较低浓度掺入晶格;与之相反,在 La-B-H 体系中,硼可大量进入结构单元形成主相 LaB_2H_8 。由此说明,无论前驱体是金属+氢化物、金属+单质或氢化物+单质,能否实现元素融合受限于一定的物理化学条件。结合已有研究结果推测,若要实现高效融合,至少其中一种元素应为小原子半径的元素,如硼、碳等。对于 2 种原子半径较大的金属元素而言,预先通过合金化方式实现原子尺度混合再进行高温高压合成是更为理想的途径,还可效仿 La-Al-H 体系的研究经验,通过系统调节 2 个组元的比例,探寻最优合成条件。

3 结 论

采用 DAC 高压技术和原位激光加热技术,在高温高压条件下合成了三元 Th-Y-H 氢化物,并进行了结构和超导表征。结合同步辐射 XRD 测量和理论预测,结果表明,合成的产物主要是 $Fm\bar{3}m$ $(\text{Th},\text{Y})\text{H}_{10}$,其中 Y 元素的占比为 10%~15%。电输运测量结果显示:合成产物在相同压力下的 T_c 较 ThH_{10} 提升约 10%,在 144 GPa 测得的最高 T_c 为 184 K;当压力降至 100 GPa 时,其 T_c 降至 170 K,但仍接近该压力下已知氢化物的最高 T_c 。外加磁场下的电输运测量证实了超导的存在,通过 WHH 模型和 GL 模型估计样品在 0 K 的上临界场为 52 和 39 T。虽然在 Th-Y-H 体系中以 Th、 YH_3 和 NH_3BH_3 为前驱体进行高温高压合成难以精确调控元素比例,但仍实现了新三元超导相的合成与性能提升。若采用合金和 NH_3BH_3 作为前驱体的合成策略,或将有助于实现更优异的组分控制,从而进一步提高 T_c 。综上所述,本研究不仅在实验上取得了 Th-Y-H 三元氢化物合成的初步成功,更重要的是,进一步验证了“多元金属掺杂”策略在调控氢化物超导性能方面的正确性与普适性,为在中等乃至更低压力下探索高 T_c 超导氢化物提供了重要的实验依据与研究思路。

感谢上海同步辐射实验辅助系统 (<https://cstr.cn/31124.02.SSRF.LAB>) 在同步辐射 XRD 测量时提供的压力标定方面的协助。

参考文献：

- [1] DROZDOV A P, KONG P P, MINKOV V S, et al. Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures [J]. *Nature*, 2019, 569(7757): 528–531.
- [2] SOMAYAZULU M, AHART M, MISHRA A K, et al. Evidence for superconductivity above 260 K in lanthanum superhydride at megabar pressures [J]. *Physical Review Letters*, 2019, 122(2): 027001.
- [3] KONG P P, MINKOV V S, KUZOVNIKOV M A, et al. Superconductivity up to 243 K in the yttrium-hydrogen system under high pressure [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 5075.
- [4] TROYAN I A, SEMENOK D V, KVASHNIN A G, et al. Anomalous high-temperature superconductivity in YH₆ [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(15): 2006832.
- [5] MA L, WANG K, XIE Y, et al. High-temperature superconducting phase in clathrate calcium hydride CaH₆ up to 215 K at a pressure of 172 GPa [J]. *Physical Review Letters*, 2022, 128(16): 167001.
- [6] LI Z W, HE X, ZHANG C L, et al. Superconductivity above 200 K discovered in superhydrides of calcium [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 2863.
- [7] CHEN W H, SEMENOK D V, HUANG X L, et al. High-temperature superconducting phases in cerium superhydride with a T_c up to 115 K below a pressure of 1 megabar [J]. *Physical Review Letters*, 2021, 127(11): 117001.
- [8] SEMENOK D V, TROYAN I A, IVANOVA A G, et al. Superconductivity at 253 K in lanthanum-yttrium ternary hydrides [J]. *Materials Today*, 2021, 48: 18–28.
- [9] BI J, NAKAMOTO Y, ZHANG P, et al. Stabilization of superconductive La-Y alloy superhydride with T_c above 90 K at megabar pressure [J]. *Materials Today Physics*, 2022, 28: 100840.
- [10] SEMENOK D V, TROYAN I A, SADAKOV A V, et al. Effect of magnetic impurities on superconductivity in LaH₁₀ [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(42): 2204038.
- [11] CHEN W H, HUANG X L, SEMENOK D V, et al. Enhancement of superconducting properties in the La-Ce-H system at moderate pressures [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 2660.
- [12] SONG Y G, BI J K, NAKAMOTO Y, et al. Stoichiometric ternary superhydride LaBeH₈ as a new template for high-temperature superconductivity at 110 K under 80 GPa [J]. *Physical Review Letters*, 2023, 130(26): 266001.
- [13] CHEN S, GUO J N, WANG Y L, et al. Synthesis and superconductivity in (La,Ca)H₁₀ under high pressure [J]. *Physical Review B*, 2024, 109(22): 224510.
- [14] CHEN S, QIAN Y C, HUANG X L, et al. High-temperature superconductivity up to 223 K in the Al stabilized metastable hexagonal lanthanum superhydride [J]. *National Science Review*, 2024, 11(1): nwad107.
- [15] SONG X X, HAO X K, WEI X D, et al. Superconductivity above 105 K in nonclathrate ternary lanthanum borohydride below megabar pressure [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(20): 13797–13804.
- [16] SEMENOK D V, TROYAN I A, ZHOU D, et al. Ternary superhydrides under pressure of anderson's theorem: near-record superconductivity in (La,Sc)H₁₂ [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(42): 2504748.
- [17] BI J K, NAKAMOTO Y, ZHANG P Y, et al. Giant enhancement of superconducting critical temperature in substitutional alloy (La,Ce)H₉ [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 5952.
- [18] ZHANG K X, CHEN W H, ZHANG Y C, et al. High-pressure synthesis of a ternary yttrium-sulfur hydride superconductor with a high T_c of approximately 235 K [J]. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, 2024, 67(3): 238211.
- [19] ZHANG K X, GUO J N, WANG Y L, et al. Robust superconducting stability of ternary hydride $Im\bar{3}m$ (Y,Ca)H₆ upon decompression [J]. *Chinese Physics Letters*, 2025, 42(11): 110704.
- [20] SEMENOK D V, KVASHNIN A G, IVANOVA A G, et al. Superconductivity at 161 K in thorium hydride ThH₁₀: synthesis and properties [J]. *Materials Today*, 2020, 33: 36–44.
- [21] KVASHNIN A G, SEMENOK D V, KRUGLOV I A, et al. High-temperature superconductivity in a Th-H system under pressure conditions [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(50): 43809–43816.
- [22] GHAFAR A, SONG P, MAEZONO R, et al. Theoretical insights into high- T_c superconductivity of structurally ordered YThH₁₈: a first-principles study [J]. *ACS Omega*, 2024, 9(50): 49470–49479.
- [23] WANG X Y, ZHANG C Q, WANG Z Y, et al. Discovery of high-temperature superconducting ternary hydrides via deep learning [PP/OL]. arXiv (2025-02-23)[2025-11-26]. <https://arxiv.org/abs/2502.16558>.
- [24] JIANG B W, LUO X S, SUN Y, et al. Data-driven search for high-temperature superconductors in ternary hydrides under pressure [J]. *Physical Review B*, 2025, 111(5): 054505.
- [25] AKAHAMA Y, KAWAMURA H. Pressure calibration of diamond anvil raman gauge to 310 GPa [J]. *Journal of Applied*

- Physics, 2006, 100(4): 043516.
- [26] BAER B J, CHANG M E, EVANS W J. Raman shift of stressed diamond anvils: pressure calibration and culet geometry dependence [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104(3): 034504.
- [27] PRESCHER C, PRAKAPENKA V B. DIOPTAS: a program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration [J]. High Pressure Research, 2015, 35(3): 223–230.
- [28] TOBY B H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS [J]. Journal of Applied Crystallography, 2001, 34(2): 210–213.
- [29] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. Physical Review B, 1992, 46(11): 6671–6687.
- [30] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169–11186.
- [31] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1994, 50(24): 17953–17979.
- [32] WANG Y Y, WANG K, SUN Y, et al. Synthesis and superconductivity in yttrium superhydrides under high pressure [J]. Chinese Physics B, 2022, 31(10): 106201.
- [33] HELFAND E, WERTHAMER N R. Temperature and purity dependence of the superconducting critical field, H_{c2} II [J]. Physical Review, 1966, 147(1): 288–294.
- [34] GINZBURG V L, LANDAU L D. On the theory of superconductivity [J]. Zhurnal Eksperimental'noi i Teroreticheskoi Fiziki, 1950, 20: 1064–1082.
- [35] MARQUEÑO T, OSMOND I, KUZOVNIKOV M A, et al. Synthesis of Na₃WH₉ and Na₃ReH₈ ternary hydrides at high pressures [J]. Inorganic Chemistry, 2024, 63(45): 21734–21741.

Synthesis and Superconductivity of the Ternary Hydrides (Th,Y)H₁₀

SONG Xiaoxu^{1,2}, HAO Xiaokuan^{1,2}, NIU Jingyu^{1,2}, GAO Guoying^{1,2}, TIAN Yongjun^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University,
Qinhuangdao 066000, Hebei, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066000, Hebei, China)

Abstract: Recent achieved superconductivity near room temperature, especially in hydrogen-based superconductors under high pressure, have attracted broad interest. However, most systems with high superconducting critical temperature (T_c) are only stable under extremely high pressures, which limits their practical applicability. This study proposes the possibility of obtaining high- T_c superconductors at moderate pressures within the ternary Th-Y-H system. The synthesis was carried out using Th, YH₃, and NH₃BH₃ as precursors under high pressure and high temperature, applied by diamond anvil cells combined with *in-situ* laser heating technology. Combining with the synchrotron X-ray diffraction (XRD) measurements and theoretical studies, the main product was identified as $Fm\bar{3}m$ (Th,Y)H₁₀, with Y accounting for approximately 10%–15%. Electrical transport measurements reveal that its T_c increases by approximately 10%, compared to ThH₁₀ under similar pressure. At 144 GPa, the sample has a maximum T_c of 184 K, which remains at 170 K when decompressed to 100 GPa—approaching the highest level known for hydrides at this pressure. Measurements under an applied magnetic field further verify the superconductivity, with upper critical fields estimated at 52 and 39 T based on the WHH and GL models, respectively. These results indicate that the ternary Th-Y-H superconducting system is an outstanding candidate for high- T_c superconductors, and the crystal stability and electronic properties can be effectively controlled by reasonably introducing new element into the binary system. This work provides new insights and experimental evidences for exploring high- T_c superconducting hydrides under moderate or even low pressures.

Keywords: ternary hydrides; superconductivity; Th-Y-H system; high pressure; superconducting critical temperature