封面文章·综述

# 常压镍氧化物超导薄膜研究进展与展望

肖建军[1,2], 王艳江[1,2], 董　鹏[1,2], 周　翔[1,2,*], 齐彦鹏[1,2,*], 李　军[1,2,*]

(1. 上海科技大学 量子功能材料全国重点实验室, 上海 201210; 2. 上海科技大学 拓扑物理实验室, 上海 201210)

**摘要:** 镍氧化物超导体是继铜基超导体和铁基超导体之后的第三大非常规高温超导家族, 近年来一直是超导材料和物理领域内的研究热点。其中, 常压下的镍氧化物超导薄膜因其在物理研究和未来潜在应用中的便利性受到人们的重点关注。本文对常压环境下镍氧化物超导薄膜的研究进展进行综述, 重点探讨无限层结构与双层 Ruddlesden-Popper 结构镍氧化物的薄膜制备、性能调控及机理探索, 系统分析脉冲激光沉积、氧化物分子束外延以及强氧化原子逐层外延等关键薄膜生长技术的特点与适用范围。研究表明: 通过多元掺杂与应变调控, 无限层镍氧化物薄膜的超导转变温度已被提升至近 40 K; 双层结构镍氧化物薄膜在常压下实现了起始温度超过 60 K 的超导转变, 并呈现出零电阻和完全抗磁性, 表现出典型的非常规超导相图特征。对镍氧化物超导薄膜在制备技术优化、新材料体系探索以及微观配对机制的阐明等方面发展前景进行了展望。

**关键词:** 镍氧化物薄膜; 薄膜生长; 非常规超导电性

**中图分类号:** O511　　**文献标志码:** A

DOI: 10.3724/jfmd.2510085　　CSTR: 32180.14.jfmd.2510085

# Research progress and prospect of ambient-pressure nickelate superconducting thin films

XIAO Jianjun[1,2], WANG Yanjiang[1,2], DONG Peng[1,2], ZHOU Xiang[1,2,*], QI Yanpeng[1,2,*], LI Jun[1,2,*]

(1. State Key Laboratory of Quantum Functional Materials, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China; 2. Laboratory for Topological Physics, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China)

**Abstract:** Nickelate superconductors constitute the third unconventional high-temperature

**收稿日期:** 2025−10−27;　　**修订日期:** 2025−11−14

**基金项目:** 科技部重点研发计划(No. 2022YFA1603903); 国家自然科学基金(No. 62571327、No. 92565112、No. 92565305); 上海市自然科学基金(No. 25ZR1402374、No. 25ZR1402368、No. 25ZR1401252); 上海市 2025 年度关键技术研发计划“超导”项目(No. 25DZ3008200)

**作者简介:** 肖建军(2002—), 男, 硕士研究生, 研究方向为高温超导材料的制备与性能(E-mail: xiaojj2024@shanghaitech.edu.cn)

**通信作者:** 周　翔(1991—), 男, 助理研究员, 研究方向为超导薄膜制备与输运特性(E-mail: zhouxiang@shanghaitech.edu.cn)

齐彦鹏(1982—), 男, 副教授, 研究方向为高压下物性和新型超导体(E-mail: qiyp@shanghaitech.edu.cn)

李　军(1981—), 男, 副教授, 研究方向为高温超导机理、新型量子材料/超导异质结构器件(E-mail: lijun3@shanghaitech.edu.cn)

superconducting family after copper-based superconductors and iron-based superconductors, and have been a research hotspot in the fields of superconducting materials and physics in recent years. Among them, ambient-pressure nickelate superconducting thin films have attracted significant attention due to their convenience in physical research and potential future applications. This review summarizes recent advances in the study of nickelate superconducting thin films under ambient pressure, with a focus on film synthesis, property modulation, and mechanistic investigation of infinite-layer and bilayer Ruddlesden-Popper (RP) phase nickelates. We systematically analyze the characteristics and applicability of key fabrication techniques, including pulsed laser deposition (PLD), oxide molecular beam epitaxy (OMBE), and gigantic-oxidative atomic-layer-by-layer epitaxy (GOALL-Epitaxy). The research results demonstrate that through multi-element doping and strain engineering, the superconducting transition temperature of infinite-layer nickelate film has been enhanced to nearly 40 K. Moreover, bilayer RP nickelate thin films have achieved superconducting transitions with onset temperatures exceeding 60 K at ambient pressure, exhibiting zero resistance, complete diamagnetism, and unconventional superconducting phase diagrams. We provide a outlook regarding the further development of nickelate thin film fabrication technologies, the discovery of novel material systems, and the elucidation of their microscopic pairing mechanisms.

**Key words:** nickelate thin film; film growth; unconventional superconductivity

## 0 引言

1911 年，荷兰物理学家 Onnes[1] 在水银中首次发现超导电性，自此揭开了寻找更高超导转变温度（$T_c$）的新型材料以及探索超导电性物理机制的序幕。如图 1[2] 所示，早期研究集中于铅、铝等单质以及由合金构成的常规超导体，这类材料的超导机理可通过 Bardeen-Cooper-Schrieffer（BCS）理论来解释[3]。1986 年，Bednorz 等[4] 在 $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ 中发现了 $T_c$ 达35 K 的超导电性，随后这类铜氧化物的 $T_c$ 于 1987 年被提升至液氮温区以上[5-6]。2008 年被发现的铁基超导体在块材中的最高 $T_c$ 可达 55 K[7-9]。近年来，高压富氢化物体系也展现出极高的超导临界温度[10]。铜基与铁基超导体的发现极大拓展了高温超导的材料体系，推动了其在强磁场、输电等领域的应用，然而其微观配对机制至今仍是凝聚态物理中的核心难题。

寻找新的高温超导材料体系，为研究非常规超导机理提供新的对比视角，已成为推动该领域发展的关键突破口之一。其中，镍氧化物因晶体结构、电子构型与铜氧化物相似，很早便被理论预测为潜在的高温超导材料[11]。2019 年，美国斯坦福大学研究团队[12] 首次在无限层结构的 $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ 薄膜中观测到 $T_c$ 约为 15 K 的超导电性，开启了镍氧化物超导材料研究的新方向。随后，研究人员在 (La, Sr)$NiO_2$[13-14]、(La, Ca)$NiO_2$[15]、(Pr, Sr)$NiO_2$[16] 和 (Nd, Eu)$NiO_2$[17] 等化合物中也相继发现了超导电性。尽管这些发现意义重大，但这类材料的超导转变温度远低于铜基超导体，且高质量样品的制备难度较大[18]。通过持续的材料优化与实验探索，研究人员[19-20] 发现采用稀土元素（Sm、Eu）与 Ca、Sr 的多元共掺杂策略，可使无限层镍氧化物在常压下的超导转变温度提升至近 40 K。2023 年，中山大学的 Sun 等[21]在双层 Ruddlesden-Popper（RP）相镍氧化物 $La_3Ni_2O_7$中于超过 14 GPa 的高压下发现了高达 80 K 的超导电性，这一突破引发了全球研究热潮[22-23]。紧随其后，3 层结构的 $La_4Ni_3O_{10}$ 也被证实可在高压下实现超导[24-25]。

高压条件严重限制了人们对 $La_3Ni_2O_7$ 物性的深入研究，因此实现常压高温超导成为该领域的紧迫目标。2024 年，美国斯坦福大学 Ko 等[26] 成功制备出双层 RP 结构的 $La_3Ni_2O_7$ 薄膜，并在常压下观测到零电阻现象。同时，南方科技大学 Zhou 等[27-28] 成功制备了 $(La, Pr)_3Ni_2O_7$ 薄膜，并在常压下实现了超过 40 K 的超导转变。2025 年，南京大学 Hao 等[29] 成功制备出 Sr 掺杂的 $La_3Ni_2O_7$ 常压超导薄膜，最佳掺杂样品的 $T_c$ 约为 42 K。这些突破性进展为利

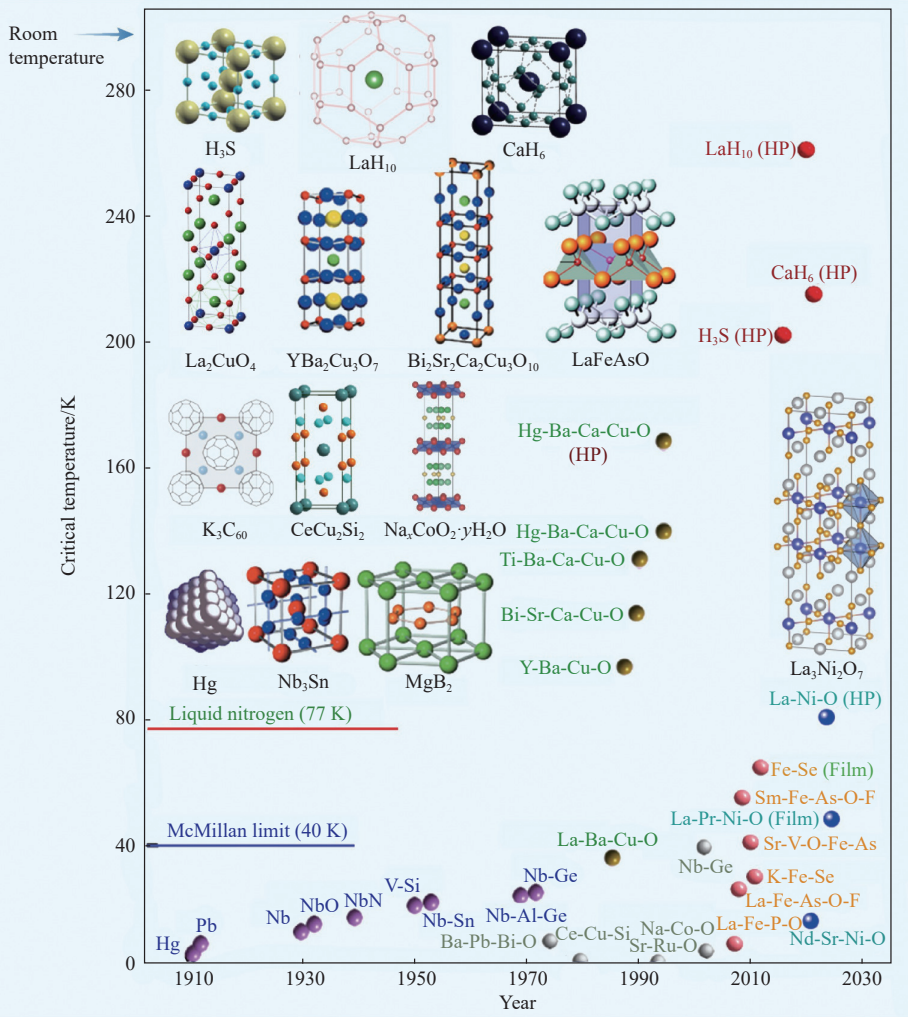



图 1　典型超导体的发现时间及其临界温度[2]

Fig. 1　The discovery time of typical superconductors and their critical temperatures[2]

用角分辨光电子能谱(angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES)和扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscopy, STM)等表面敏感的尖端技术深入探究镍氧化物超导体的电子结构与超导机理提供了理想的实验平台。

基于上述背景, 本文综述常压下镍氧化物超导薄膜的最新研究进展, 重点介绍脉冲激光沉积(pulsed laser deposition, PLD)、氧化物分子束外延(oxide molecular beam epitaxy, OMBE)与强氧化原子逐层外延(gigantic-oxidative atomic-layer-by-layer epitaxy, GOALL-Epitaxy)等关键制备技术, 并系统分析无限层与双层 RP 相镍氧化物超导体的材料特性、超导性能及其在掺杂调控下的表现。此外, 本文还对该领域在薄膜制备与超导机理研究方面的未来发展方向进行了展望。

## 1　镍氧化物超导薄膜制备技术

高质量外延薄膜的制备是研究镍氧化物超导物理机理和探索其应用潜力的基础。针对镍氧化物超导薄膜对制备条件的独特要求, 研究人员主要采用 PLD、OMBE 和 GOALL-Epitaxy 这 3 种各具独特优势和相应适用范围的薄膜制备技术。

### 1.1　脉冲激光沉积制备技术

PLD 技术起源于 20 世纪 60 年代激光技术问世的初期。1965 年, Smith 等[30] 首次利用红宝石激光沉积光学薄膜, 奠定了该技术的基本雏形。然而, 早期激光脉宽较长、能量密度较低, 所制备的薄膜质量不高。直到 20 世纪 80 年代, 随着短脉冲(纳秒、皮秒)准分子激光器的发展, PLD 技术实现了关键突破。1987 年, Dijkkamp 等[31] 采用波长为

248 nm 的 KrF 准分子激光成功制备出高质量高温超导 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$(YBCO)薄膜，充分展现了 PLD 在复杂多组分氧化物薄膜制备中的显著优势。进入 21 世纪后，飞秒乃至阿秒激光技术的成熟进一步提升了 PLD 的能量控制精度与加工能力，使其成为制备具有原子级平整界面和精确化学计量比的新型量子材料的核心手段之一。

图 2(a)为 PLD 装置示意图[32]。该技术的基本原理是利用高功率密度(≥$10^8$ W·cm$^{-2}$)的脉冲激光轰击固体靶材，使靶材表面被瞬间烧蚀并形成高温高压等离子体羽辉，其中包含原子、离子、分子及团簇等多种粒子。该羽辉在真空或背景气氛中沿靶材法线方向迅速膨胀，经历从等温到绝热的演化过程，并发生粒子碰撞、电离与复合等反应，最终到达加热衬底表面，通过吸附、迁移和成核等过程实现外延生长。

PLD 具有脉冲式沉积特性，粒子动能较高，有利于制备致密、平整的薄膜，且化学计量比转移能力优异。这主要归因于烧蚀过程中克努森(Knudsen)层内粒子频繁碰撞，导致不同元素的速度分布趋于一致，从而实现薄膜成分与靶材的高度匹配[33]。通过优化激光能量密度、衬底温度和生长气氛等参数，PLD 可在单晶衬底上实现超导薄膜的原子级外延生长。2019 年，美国斯坦福大学 Li 等[12]利用 PLD 成功制备出无限层 $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ 超导薄膜。近期，人们利用 PLD 生长了 327 相的 $La_3Ni_2O_7$ 和 $La_2PrNi_2O_7$ 薄膜，并在常压下观测到零电阻现象[26, 34]。图 2(b)~(d)分别为原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)测得的 YBCO、FeSe 和 $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_3$ 薄膜的表面形貌[35-37]。

### 1.2 氧化物分子束外延技术

OMBE 技术是在传统分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)基础上发展起来的一种精密薄膜制备方法。该技术在 20 世纪 70 年代首先被应用于半导体薄膜制备，并于 1985 年首次成功实现 $LiNbO_3$ 等氧化物薄膜的生长。OMBE 装置示意图[38]如图 3(a)所示：在超高真空环境(可达 $10^{-8}$ Pa 量级)中，通过独立控制的热蒸发源产生中性分子束流，并引入高活性氧化剂，在单晶衬底表面实现原子层级别的氧化物外延生长。OMBE 系统通常配备多源蒸发系统、精密挡板以及反射高能电子衍射

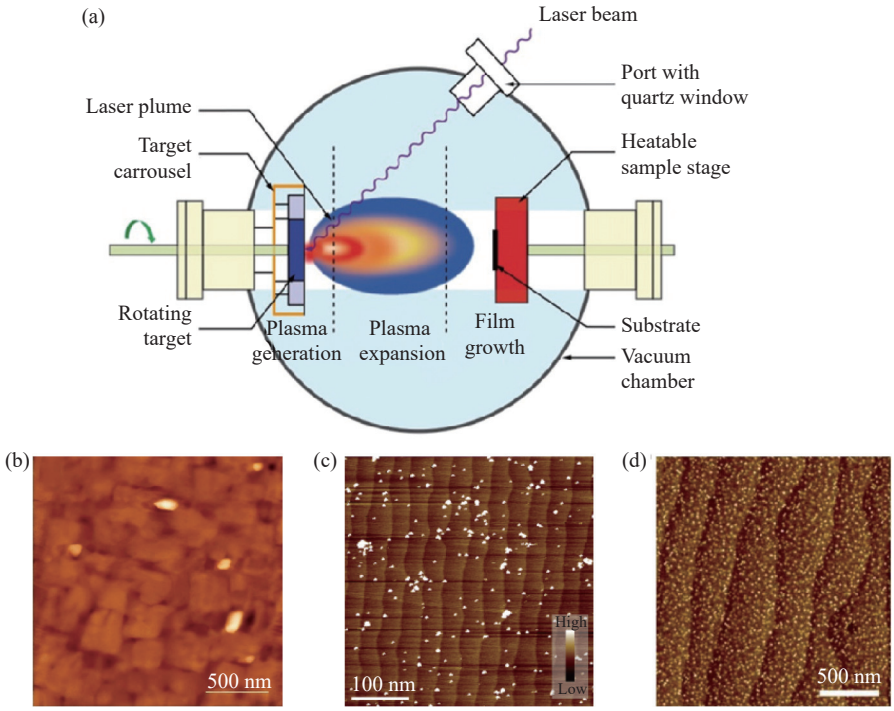



图 2　PLD 装置以及所生长薄膜的形貌。(a)PLD 装置示意图[32]；(b)LSAT 衬底上 YBCO 薄膜[35]、(c)STO 衬底上 FeSe 薄膜[36]以及(d)STO 衬底上 $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_3$ 薄膜[37]的 AFM 图像

Fig. 2　PLD device and morphology of the grown thin films. (a) Schematic diagram of a PLD device[32]; AFM micrograph of (b) YBCO films on LSAT substrates[35], FeSe films on STO substrates[36] and (d) $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_3$ films on STO substrates[37]

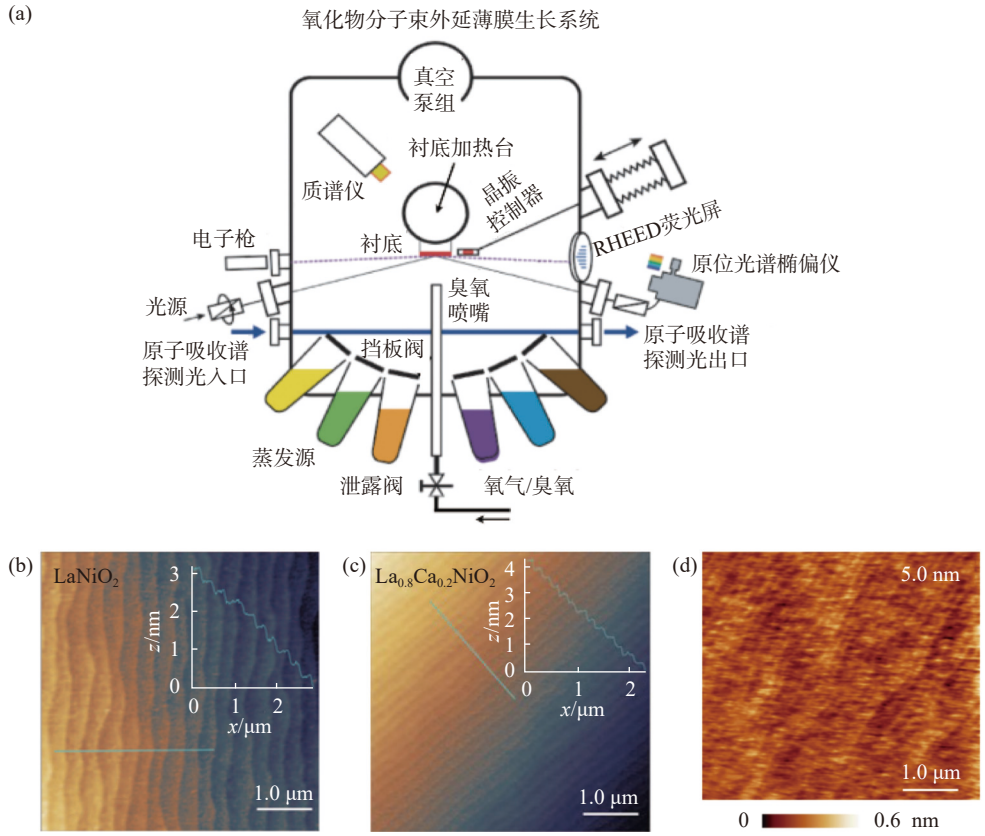



图 3　OMBE 装置以及所生长薄膜的形貌。(a)OMBE 装置示意图[38]; (b)STO 衬底上 $LaNiO_2$ 薄膜[39]、(c)STO 衬底上 $La_{0.8}Ca_{0.2}NiO_2$ 薄膜[39] 以及(d)STO 衬底上 $Sr_{1-x}Eu_xCuO_2$ 薄膜[40] 的 AFM 图像

Fig. 3　OMBE apparatus and morphology of the grown thin films. (a) Schematic illustration of the OMBE apparatus[38]; AFM image of (b) $LaNiO_2$ films on STO substrates[39], $La_{0.8}Ca_{0.2}NiO_2$ films on STO substrates[39] and (d) $Sr_{1-x}Eu_xCuO_2$ films on STO substrates[40]

(reflection high-energy electron diffraction, RHEED)、元素吸收谱、晶振测厚器等原位监控装置, 以实现对束流强度、组分及生长过程的实时调控与监测。

OMBE 极高的成分与结构控制精度有助于实现单原子层级别的高质量薄膜制备, 尤其适用于钙钛矿等复杂氧化物体系。RHEED 技术能够实时监测(精度可达 1%)薄膜生长过程中的表面结构演变与化学计量比, 从而有效抑制杂质相的形成并维持界面的原子级平整度。目前, OMBE 已被广泛应用于高温超导、铁电及铁磁等复杂氧化物薄膜与超晶格的生长, 成为研究和调控关联电子体系中量子态与功能特性的关键手段之一。Ding 等[39]利用 OMBE 技术成功生长了无限层镍氧化物 $La_{1-x}Ca_xNiO_2$ 超导薄膜(图 3(b)~(c)), 并通过 ARPES 解析了其电子结构。Yan 等[40] 制备出高质量的 $Sr_{1-x}Eu_xCuO_2$ 超导薄膜, 图 3(d)为 5 nm 厚薄膜的表面形貌。2025 年, Hao 等[29] 采用该技术实现了 Sr 掺杂 $La_3Ni_2O_7$ 常压超导薄膜的制备。

### 1.3　强氧化原子逐层外延技术

通过融合 PLD 与 OMBE 的优势, 研究人员开发出原子逐层激光分子束外延(atomic-layer-by-layer laser molecular beam epitaxy, ALL-MBE)技术。为克服 PLD 与 OMBE 在强氧化环境和原子层精度控制方面的局限性, 南方科技大学 Zhou 等[27] 在 All-MBE 的基础上发展出 GOALL-Epitaxy。该技术结合多靶激光脉冲沉积与高浓度臭氧原位氧化, 可实现复杂氧化物薄膜的原子级逐层外延生长, 特别适用于具有高氧压需求的热力学亚稳相材料。

具体而言, 该技术将远超传统方法的氧化能力(较 PLD 和 OMBE 高出 3~4 个数量级)与原子层级沉积精度相结合(图 4), 通过液化提纯臭氧的近距离喷淋, 并配合实时 RHEED 监控, 可在较高温度(如 700 ℃ 以上)下实现高质量外延生长, 显著拓展

了复杂氧化物薄膜生长的热力学与动力学参数空间，并有助于构建定制化设计的复杂结构。尤其是在镍氧化物薄膜生长中，该技术的逐层生长模式能在有效抑制氧空位生成的同时，避免非原位氧化引入的表面污染，有助于制备具有原子级平滑表面的纯相 $(La, Pr)_3Ni_2O_7$ 薄膜，为后续 ARPES 和 STM 等表面敏感谱学表征提供原子级平整且具有本征超导的薄膜样品。

近期，Nie 等[41] 利用该技术在 $SrLaAlO_4$ 衬底上制备了混合单层-三层（1313）、混合单层-双层（1212）与纯双层（2222）结构的 $(La,Pr)_3Ni_2O_7$ 薄膜，发现 1313 结构不呈现超导性，而 1212 结构的超导起始转变温度高达 50 K，显著扩充了常压镍氧化物超导体的材料体系。

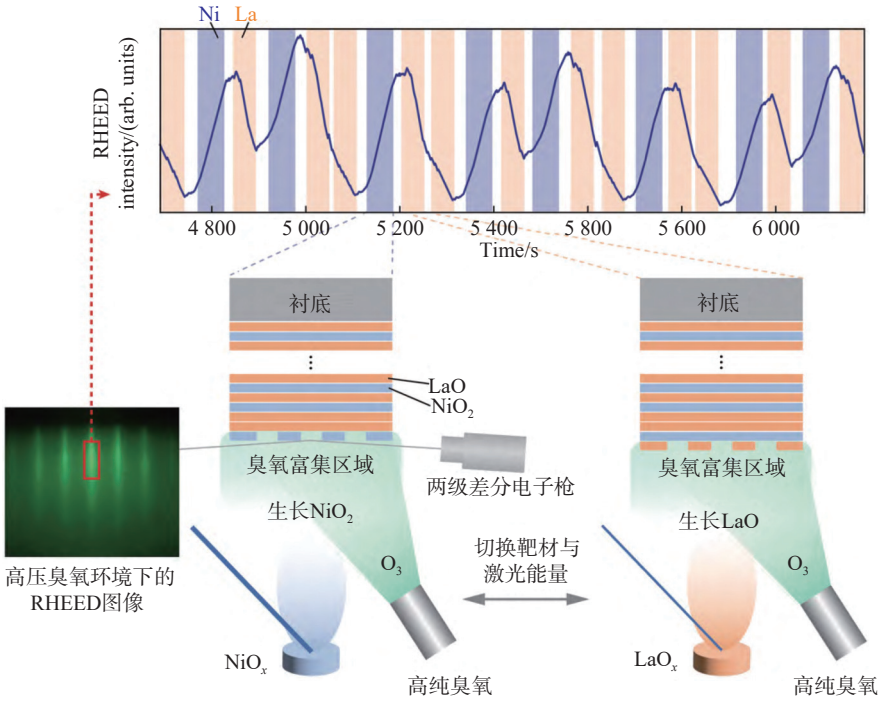



图 4　强氧化原子逐层外延原理示意图[27]

Fig. 4　Schematic diagram of gigantic-oxidative atomic-layer-by-layer epitaxy[27]

## 2　无限层镍氧化物超导薄膜：112 体系

近年来，镍氧化物超导体的研究取得了突破性进展，为理解强关联电子体系中的非常规超导机制提供了新契机。其中，具有 RP 结构的层状镍氧化物体系（通式为 $R_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$，R 代表稀土元素）表现出丰富的层数依赖物理性质和超导行为。如图 5(a)所示：$n=1$ 对应的化合物为 $La_2NiO_4$，其中镍的价态为+2（$3d^8$ 电子组态），其电子行为主要由 $NiO_2$ 平面内的反铁磁涨落主导，材料表现出典型的莫特绝缘体行为；$n\to\infty$时，$LaNiO_3$ 具有三维钙钛矿结构，镍的价态为+3（$3d^7$ 电子组态），材料表现出金属性。

Crespin 等[42] 于 1983 年率先通过低温还原法将钙钛矿型 $LaNiO_3$ 转化为具有 $Ni^+$（$3d^9$ 电子构型）的无限层 $LaNiO_2$，该材料被认为是铜氧化物高温超导母体 $CaCuO_2$ 的类似物[14]。受此启发，研究者采用金属氢化物还原法制备了化学通式为 $RNiO_2$（R 为稀土元素）的无限层镍氧化物，但均未观测到超导转变。直至 2019 年，Li 等[12] 通过软化学还原方法对钙钛矿型前驱体进行还原并对稀土位进行 Sr 掺杂，成功合成了超导转变温度约为 9~15 K 的 $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ 单晶薄膜，如图 5(b)所示。图 5(c)和(d)分别展示了还原前（$NdNiO_3$ 和 $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_3$）和还原前后（$NdNiO_2$ 和 $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$）薄膜的电阻率对温度的依赖关系。可见，$Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ 薄膜实现了零电阻态。这一突破性成果开启了无限层镍氧化物超导薄膜的研究序幕。

本节从材料体系与掺杂调控策略两个方面系统阐述 112 体系的研究进展。

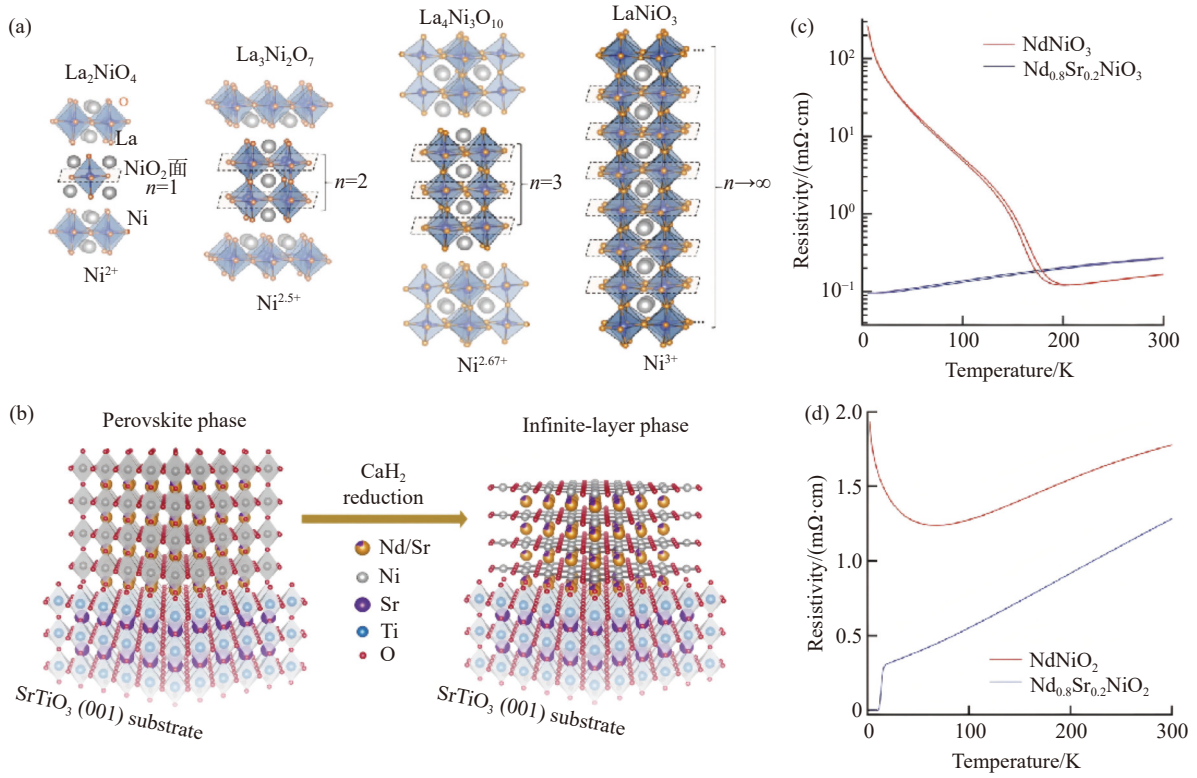



图 5　层状镍氧化物的结构演化和无限层 112 相中的超导电性。(a)$La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ 体系的晶体结构[43]; (b)112 相薄膜的拓扑还原[12]; (c)还原前(113 相)与(d)还原后(112 相)薄膜的电阻率随温度的变化[12]

Fig. 5 Structure evolution of layered nickelate and superconductivity in 112 phase. (a) The crystal structure of the $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ system[43]; (b) topotactic reduction of nickelate thin films[12]; temperature-dependent resistivity of the films (c) before and after (d) reduction[12]

### 2.1　基于稀土元素的体系演进

钕(Nd)系无限层镍氧化物是镍基超导研究的起点。2019 年, 斯坦福大学团队[12] 首次在 $SrTiO_3$ 衬底上采用 PLD 生长薄膜, 并结合 $CaH_2$ 非原位还原技术, 成功在 $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ 薄膜中观测到超导转变, $T_c$ 约为 15 K。该体系被选为研究起点的主要原因是其前驱体 $NdNiO_3$ 相对易于合成且结构稳定。然而, 在早期实验中, 人们发现该体系的超导性能对薄膜质量、氧含量及衬底应力等因素高度敏感, 因此可重复性较差。经过多年的工艺优化, 通过精确调控 PLD 过程中的激光能量密度、生长氧压和阳离子化学计量比, 并改进还原工艺, 目前研究人员已能较为稳定地制备出具有超导特性的薄膜。

此外, Osada 等[16] 通过掺杂策略, 在镨(Pr)系 $Pr_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ 中也实现了超导, 图 6(a)和(b)分别展示了还原前和还原后薄膜的电阻率随温度的变化关系, 可见 $Pr_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ 薄膜实现了零电阻态, 其超导转变温度为 12 K。$Pr_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ 的成功制备, 为无限层镍氧化物超导材料家族的扩展迈出了关键一步。

相比而言, 镧(La)系无限层镍氧化物的研究进程显得尤为曲折。由于前驱体 $LaNiO_3$ 的合成窗口较窄, 早期多次还原实验均未观察到超导迹象。直到 2021 年左右, 通过精细的工艺优化, 多个研究团队才相继在 $La_{1-x}Sr_xNiO_2$[13] 和 $La_{1-x}Ca_xNiO_2$[15] 薄膜中观测到 $T_c$ 约为 9 K 的超导转变。近期, Sun 等[14] 基于 OMBE 技术, 经过系统的摸索和参数优化制备出高质量的前驱体, 并结合软化学还原法获得了高质量、高结晶度的 $La_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ 薄膜, 如图 6(c)所示, 其 $T_c$ 被提升至约 18 K, 图 6(d)为图 6(c)在低温区的放大图, 可以看出其起始转变和零电阻温度分别为 18.8 K 和 16.5 K。

现有研究[44-45] 表明, 无限层镍氧化物超导体中存在与铜基超导体类似的磁输运各向异性; 对比这两类材料的异同, 有助于揭示非常规高温超导的微观机理。

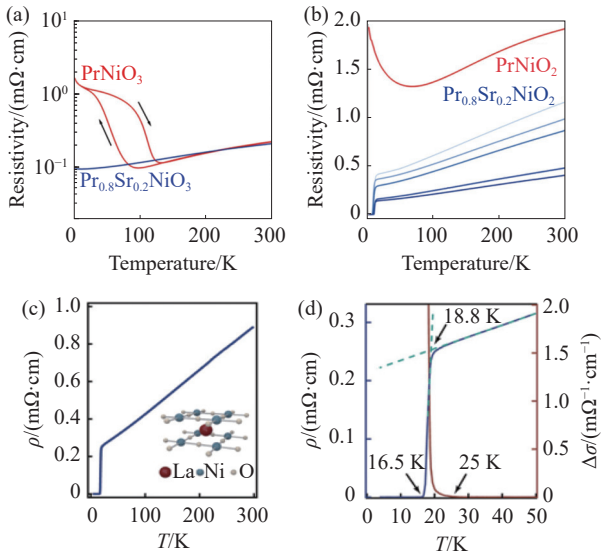



图 6　Pr 系和 La 系无限层镍氧化物中的超导电性。(a) $PrNiO_3$ 和 $Pr_{0.8}Sr_{0.2}NiO_3$ 薄膜的电阻率随温度的变化曲线[16]；(b) $PrNiO_2$ 和 $Pr_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ 薄膜的电阻率随温度的变化曲线[16]；(c) $La_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ 薄膜的电阻率随温度的变化曲线[14]；(d)图(c)的放大图[14]

Fig. 6 Superconductivity in Pr- and La-based nickelates. (a) Temperature-dependent resistivity curves of $PrNiO_3$ and $Pr_{0.8}Sr_{0.2}NiO_3$ films[16]; (b) temperature-dependent resistivity curves of $PrNiO_2$ and $Pr_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ films[16]; (c) temperature-dependent resistivity curve of $La_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ film[14]; (d) an enlarged view of (c)[14]

## 2.2　化学掺杂与组分调控策略

在高温超导材料研究中，可通过化学掺杂实现对电荷、自旋、晶格等自由度的精确调控，进而调制其中的超导行为。例如，通过以二价 $Sr^{2+}$ 部分替代三价 $R^{3+}$，可在 $NiO_2$ 平面内引入空穴载流子。

研究结果表明，无限层镍氧化物与铜氧化物在正常态下的输运特性表现出显著差异。如图 7(a)所示，在 $Nd_{1-x}Sr_xNiO_2$ 中，低温正常态电阻率 $\rho_{xx}$ 的变化范围仅约一个数量级，而铜氧化物在空穴掺杂下(如 $(La,Sr)_2CuO_4$)的 $\rho_{xx}$ 可降低多个数量级[46]。图 7(b)展示了 Li 等[46]制备的 Sr 掺杂 $Nd_{1-x}Sr_xNiO_2$ 薄膜的 $T_c$ 随掺杂量的变化趋势。与铜氧化物类似，该体系存在跨越 $0.125 < x < 0.250$ 的超导圆顶，形成典型的穹顶状相图。Osada 等[47]通过拓扑还原法制备的无限层 $Pr_{1-x}Sr_xNiO_2$ 薄膜的相图同样呈现掺杂依赖的超导圆顶(图 7(c))，并在 $x = 0.18$ 时达到最大 $T_c$(18 K)。值得注意的是，该体系的霍尔系数行为与 $Nd_{1-x}Sr_xNiO_2$ 相似，其符号转变的温度随 Sr 掺杂比例 $x$ 的变化而改变，表明 Sr 掺杂在引入额外电荷的同时还有效调节了能带结构。

与 $Sr^{2+}$ 类似，$Ca^{2+}$ 替代稀土位点也可有效向 $NiO_2$ 平面注入空穴载流子。然而，由于其离子半径更小，$Ca^{2+}$ 掺杂在引入电荷的同时会施加显著的“化学压力”，尤其能有效压缩 $c$ 轴晶格常数。如图 8(a)所示，Zeng 等[15]通过 $Ca^{2+}$ 掺杂获得了 $T_c$ 约为 9 K 的

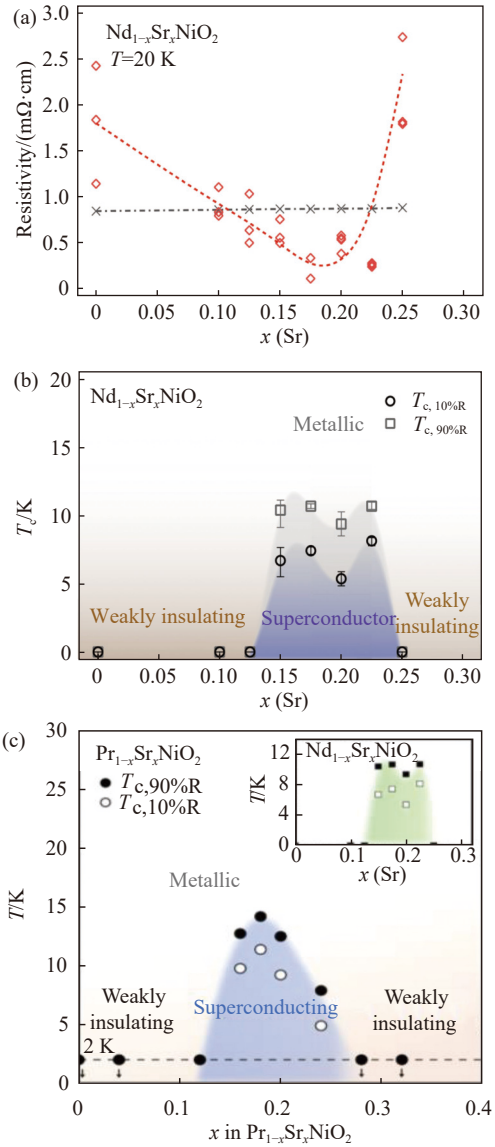



图 7　无限层体系中超导电性随 Sr 掺杂量的演化。(a)20 K 时 $Nd_{1-x}Sr_xNiO_2$ 的电阻率随 $x$ 的变化[46]；(b)$Nd_{1-x}Sr_xNiO_2$ 的超导相图[46]；(c) $Pr_{1-x}Sr_xNiO_2$ 薄膜的超导相图及其与 $Nd_{1-x}Sr_xNiO_2$ 薄膜的对比[47]

Fig. 7 Evolution of superconductivity with the Sr doping level in the infinite-layered system. (a) Resistivity at 20 K for $Nd_{1-x}Sr_xNiO_2$ as a function of $x$[46]; superconducting phase diagram of (b) $Nd_{1-x}Sr_xNiO_2$[46] and (c) $Pr_{1-x}Sr_xNiO_2$ films[47]

$La_{1-x}Ca_xNiO_2$ 超导薄膜; 同时, 随着掺杂量的增加, 其 $c$ 轴晶格常数从约 0.3405 nm 收缩至约 0.3368 nm。此类晶格压缩被认为有利于调节电子结构, 是诱导和优化超导的关键因素。

值得指出的是, Osada 等[13] 首次在未掺杂 $LaNiO_2$ 薄膜中观测到低温下的超导转变迹象。近期, Sahib 等[48] 报道了在 $SrTiO_3$ 衬底上生长的未掺杂 $PrNiO_2$ 薄膜中存在高度可重复的超导态。这些结果表明, 关于无限层镍氧化物必须依赖化学掺杂才能实现超导的传统观点可能需要重新审视。

近年来, 研究前沿已从单一元素掺杂转向 Sm、Eu 及其多元共掺杂体系, 旨在通过“化学压力”效应来压缩晶格, 从而提升 $T_c$。Yang 等[20] 成功合成了 $Sm_{1-x}Sr_xNiO_2$ 及其与 Eu、Ca 的共掺杂薄膜, 实现了高达 32.5 K 的超导转变。鉴于 $Sr^{2+}$、$Ca^{2+}$和 $Eu^{2+/3+}$ 离子已被证实为有效的空穴掺杂剂[12, 44], Chow 等[19] 提出了空穴掺杂 Sm 系镍氧化物的通用化学式: $Sm_{1-x-y-z}Eu_xCa_ySr_zNiO_2$ (SECS), 并成功制备了 (Sm-Eu-Ca-Sr)$NiO_2$ 薄膜, 该薄膜在常压下表现出接近 40 K 的超导转变, 如图 8(b)所示。结果显示, 该体系的 $c$ 轴晶格常数被压缩至创纪录的 0.326 nm, 且表现出低电阻率(约 0.01 mΩ·cm)和高剩余电阻比(约 10), 表明薄膜质量与电子性能得到显著提升。

值得注意的是, 此类 112 体系中的超导电性对晶格质量极为敏感, 且高度依赖于原子级平整的外延界面及精确控制的氧含量。相比之下, 在多晶块材中实现超导面临着更大的挑战, 这主要是因为块体材料在拓扑还原过程中易产生结构缺陷、化学不均匀性及相共存等问题[12, 49-50]。具体而言, 块材中普遍存在的 T 形结构缺陷、RP 共生相以及局部氧残留会破坏无限层结构的完整性, 从而抑制超导相的形成[50]。此外, 块材较大的尺寸导致了还原过程中的动力学限制, 难以实现均匀脱氧。这些因素解释了为何目前超导性仅在高质量外延薄膜中被观测到, 凸显了薄膜技术在探索镍氧化物本征超导特性中不可替代的作用, 也为理解该类材料的超导机制提供了重要启示。

### 2.3 小结

本节系统阐述了无限层结构(112 体系)镍氧化物超导薄膜的研究进展, 重点分析了基于不同稀土元素的材料体系与化学掺杂调控策略。研究表明, 通过多元共掺杂可协同优化载流子浓度与晶格参数, 将超导转变温度提升至近 40 K。这些成果深化了对无限层镍氧化物超导机制的理解, 为探索新型高温超导材料提供了重要参考。

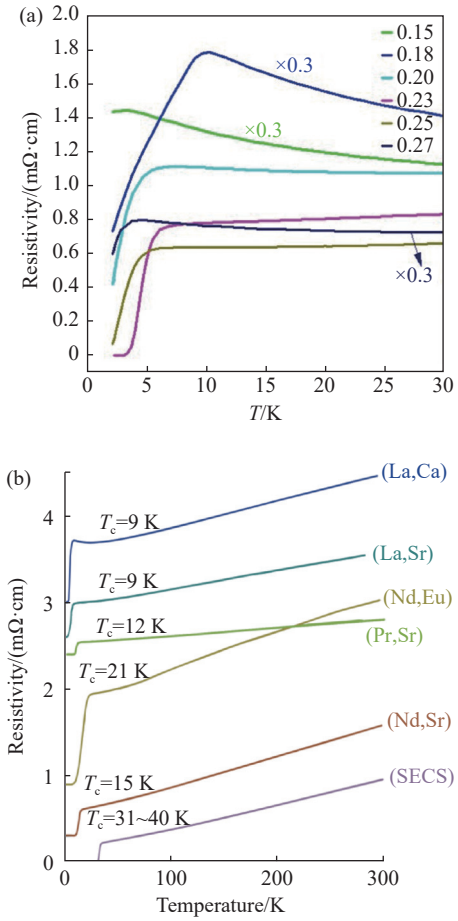



图 8 (a)$La_{1-x}Ca_xNiO_2$ 薄膜[15] 及(b)基于不同稀土元素的无限层镍氧化物[19] 的电阻率随温度的变化曲线

Fig. 8 Temperature-dependent resistivity curves of (a) $La_{1-x}Ca_xNiO_2$ films[15] and (b) infinite-layer nickelates with different rare-earth elements[19]

## 3 双层镍氧化物超导薄膜: 327 体系

2023 年, 中山大学 Sun 等[21] 在对双层 RP 相镍氧化物 $La_3Ni_2O_7$ 施加超过 14 GPa 的压力时, 发现了高达 80 K 的超导电性。近期, 山东大学 Li 等[51] 通过用稀土元素 Sm 替代 La 来引入化学压力, 将超导起始转变温度提升至 96 K, 且发现环境压力下的面内晶格畸变程度与高压下的超导转变温度呈正相关。图 9(a)为双层镍氧化物 $La_3Ni_2O_7$ 的晶体结构。研究发现: 常压下两个 Ni—O 八面体之间的 Ni—O—Ni 键角约为 168°; 施加高压后, 体系发

生从正交相向四方相的结构相变，Ni—O—Ni 键角趋于 180°，如图 9(b)所示。随着层间耦合的增强，超导随之出现。图 9(c)展示了该材料的 $T_c$ 随压力的变化关系。

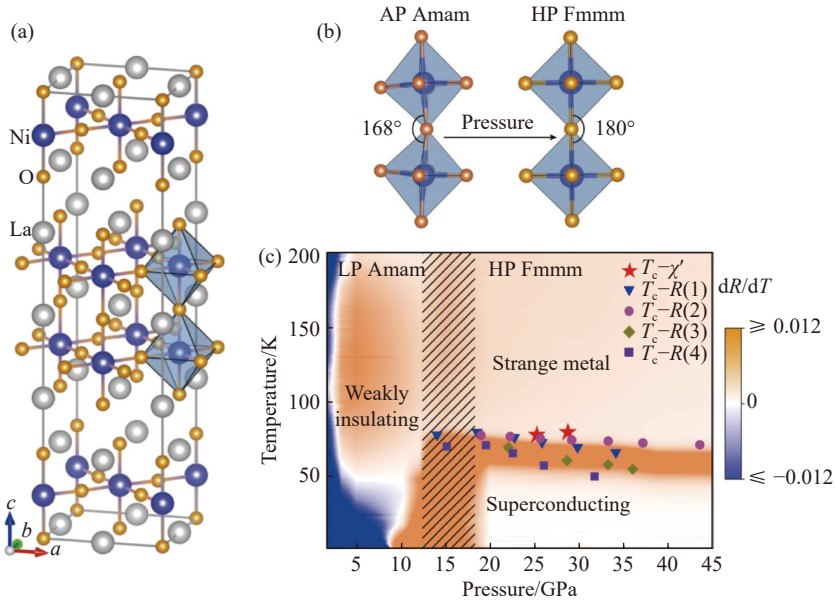



图 9　$La_3Ni_2O_7$ 单晶的晶体结构与超导电性[21]。(a)晶体结构示意图；(b)Ni—O—Ni 键角随压力的变化；(c)超导电性相图

Fig. 9　Crystal structure and superconductivity of $La_3Ni_2O_7$ single crystal[21]. (a) Schematic diagram of crystal structure; (b) variation of the Ni—O—Ni bond angle with pressure; (c) phase diagram of superconductivity

这一突破性发现迅速引发了镍氧化物超导的理论与实验研究热潮[52-54]，但极端压力条件也限制了多种实验手段对 $La_3Ni_2O_7$ 超导相的研究。在此背景下，美国斯坦福大学团队[26]通过衬底应变与臭氧退火，在 327 相薄膜中率先观测到常压下的超导转变。南方科技大学 Zhou 等[28]基于自主发展的 GOALL-Epitaxy 技术，成功制备出纯相的 327 薄膜并实现了常压超导，为机理研究奠定了基础。南京大学 Hao 等[29]则采用 OMBE 技术制备了 Sr 掺杂的 327 相薄膜，并系统绘制了该体系的载流子掺杂相图。以下详细阐述这方面的研究进展。

### 3.1　327 相薄膜

鉴于压力诱导的 $La_3Ni_2O_7$ 结构转变对其超导性能的关键作用[21]，研究者提出通过阳离子替代或施加压缩应变等“化学压力”手段，在常压下实现稳定的超导态。受铜氧化物薄膜研究经验[55]的启发，Ko 等[26]采用 PLD 技术，通过精确调控衬底 $(LaAlO_3)_{0.3}(Sr_2TaAlO_6)_{0.7}$、$LaAlO_3$ 和 $SrLaAlO_4$ 带来的外延应变，并结合非原位臭氧退火，首次在 $La_3Ni_2O_7$ 薄膜中观测到常压下的超导迹象(图 10(a))，其起始 $T_c$ 介于 26~42 K，并发现其 $T_c$ 值与面内晶格常数呈正相关。图 10(a)右下角的插图展示了样品中出现的零电阻行为。然而，狭窄的生长窗口、复杂的体相生长动力学[56]以及生长过程中积累的额外应变能，使得高结晶质量的双层镍氧化物薄膜的制备异常困难。扫描透射电子显微镜(scanning transmission electron microscopy, STEM)图像明确揭示了 $La_3Ni_2O_7$ 相与 $La_2NiO_4$ 等 RP 杂相的共存及其导致的晶界和堆垛缺陷，这些无疑会破坏超导区域的连续性。

在此基础上，Liu 等[34]通过精细调控生长温度与氧压，成功确定了一个稳定的生长窗口，并采用基于电阻反馈的自制系统进行臭氧退火，以优化氧空位填充并维持材料的结构稳定性。如图 10(b)所示，通过等价位 Pr 离子掺杂与精确的非原位臭氧退火，他们制备出起始 $T_c$ 超过 48 K、零电阻温度 $T_{c,0}$ 达 30 K以上的 $La_2PrNi_2O_7$ 薄膜，超过了 40 K 的麦克米兰极限，左上角插图为 $T_{c,0}$ 附近的电阻-温度曲线。图 10(c)为在 SLAO 衬底上生长的最优 $La_2PrNi_2O_7$ 样品沿衬底[110]方向的环形暗场 STEM 图像，显示出优异的原子级平整外延界面

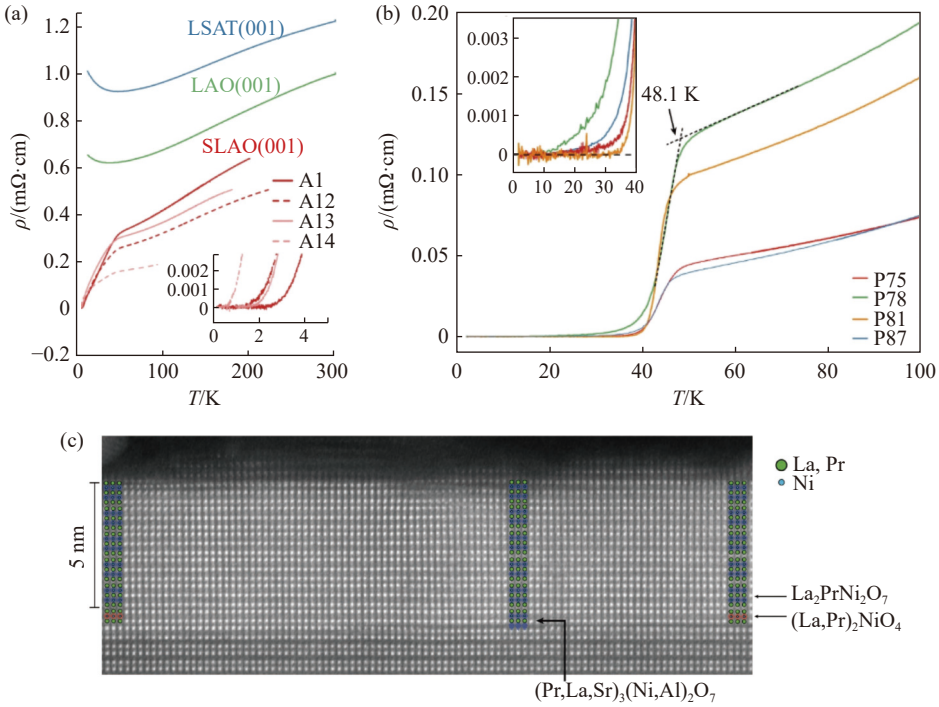



图 10　$La_3Ni_2O_7$ 薄膜的电输运和微结构表征。(a)不同衬底上样品的电阻率数据[26]; (b)在 SLAO 衬底上薄膜的电阻率数据[34]; (c)STEM 图像[34]

Fig. 10 Characterization of electrical transport and microstructure of $La_3Ni_2O_7$ films. (a) Resistivity data of samples on various substrates[26]; (b) resistivity data of the films grown on SLAO substrates[34]; (c) STEM image[34]

与优异的单晶性。除此之外, Tarn 等[57] 通过将衬底由 $SrLaAlO_4$ 替换为 $LaAlO_3$, 成功生长出 $La_{0.67}Pr_{0.33}NiO_2$薄膜, 将常压超导所需的压缩应变几乎减半至−1.2%。这一进展不仅拓宽了高质量薄膜的制备窗口, 还为研究应变-温度相图中超导相边界附近的物理现象提供了新的实验平台。值得注意的是, Shi 等[58] 研究发现, 界面附近 327 相的稳定生长存在某种限制, 超导层的有效厚度被限制在 10 nm 以内, 而表面自发形成的 4310 相可作为天然保护层显著提升薄膜的环境稳定性。

在 PLD 技术取得进展的同时, 其他薄膜制备方法也为高质量 327 相镍氧化物超导薄膜的实现提供了重要路径。2024 年, Aggarwal 等[59] 采用先进 ALL-MBE 技术合成了 $(La_{1-x}Ba_x)_3Ni_2O_7$ 薄膜, 系统探究了 Ba 含量对材料的影响以及 La 与 Ba 的分布情况, 但无法实现稳定外延, 目标化合物迅速分解为多种杂相。南方科技大学 Zhou 等[27] 基于 ALL-MBE 发展了强氧化性原子逐层外延技术, 成功制备出纯相的 $(La, Pr)_3Ni_2O_7$ 薄膜, 并实现了常压下的超导转变[28], 其超导特性如图 11 所示。图 11(a)显示, 薄膜在约 45 K 处出现显著的电阻率下降, 标志着超导转变的起始。图 11(b)进一步确定其超导起始温度 $T_c$ = 45 K(该温度定义为电阻偏离 50~60 K 温区的线性行为的位置)。

对正常态输运行为的分析(图 11(c))表明, 电阻率在较宽的温区内与 $T^2$ 呈线性关系, 暗示可能存在费米液体行为或电子-电子散射机制。在低温区域, 电阻逐渐趋近于零(图 11(d)), 表现出类似二维超导的特征; 通过 BKT(Berezinskii-Kosterlitz-Thouless)理论分析(图 11(e)), 由 $(\mathrm{d}\ln R/\mathrm{d}T)^{-2/3}$ 与 $T$ 的关系曲线外推得到 BKT 拓扑相变温度 $T_{BKT}$ 为 9 K, 与零电阻温区相符, 证实该体系具有二维超导特性。为进一步验证材料的体超导性, Zhou 等[28] 进行了互感抗磁性测量(图 11(f)~(g)), 在约 8 K (与 $T_{BKT}$ 基本一致)以下观测到清晰的迈斯纳效应, 表明体超导态的形成。如图 11(h)所示, STEM 分析显示薄膜具有原子级平整的表面与界面, 且由于 SLAO 衬底引入约 2% 的面内压应变, 薄膜呈现四方相结构, 与高压块材中超导相的结构相似[21, 28]。

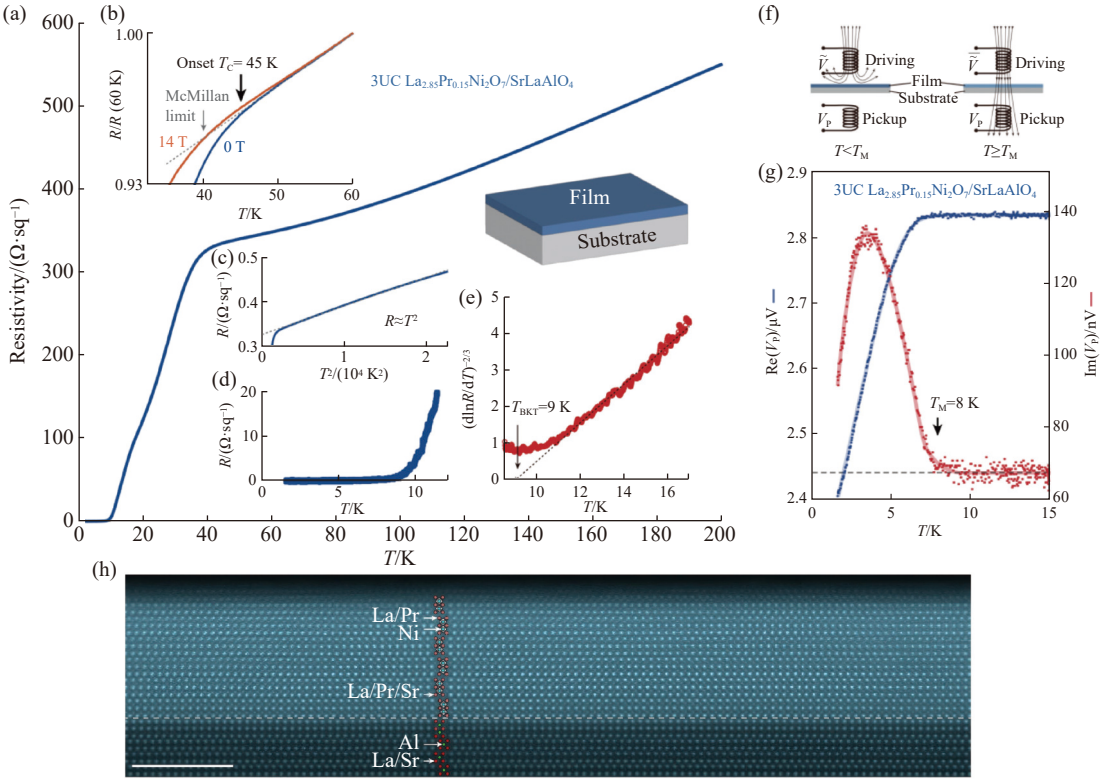



图 11　利用 ALL-MBE 技术在 $SrLaAlO_4$ 衬底上生长的 $La_{2.85}Pr_{0.15}Ni_2O_7$ 薄膜的物性和结构表征[28]。(a)全温区的电阻率-温度曲线；(b)起始转变附近电阻数据，黑色和灰色箭头分别指示起始转变温度和麦克米兰极限；(c)电阻率随 $T^2$ 的变化；(d)零电阻附近的电阻数据；(e)$(\mathrm{d}\ln R/\mathrm{d}T)^{-2/3}$ 与 $T$ 的关系曲线；(f)双线圈互感装置示意图；(g)互感抗磁性测量结果；(h)$La_{2.85}Pr_{0.15}Ni_2O_7/SrLaAlO_4$ 样品的 STEM 图像

Fig. 11 Physical property and structure characterization of $La_{2.85}Pr_{0.15}Ni_2O_7$ films grown by ALL-MBE on $SrLaAlO_4$ substrate[28]. (a) Resistivity-temperature curves in the whole temperature range; (b) resistance data near the onset transition. The black and grey arrows indicate the onset transition temperature and the McMillan limit respectively; (c) the variation of resistivity with $T^2$; (d) resistance data near the zero resistance; (e) $(\mathrm{d}\ln R/\mathrm{d}T)^{-2/3}$ versus $T$ curve; (f) schematic diagram of a two-coil mutual inductance setup; (g) the results of mutual inductance diamagnetism measurements; (h) STEM image of a $La_{2.85}Pr_{0.15}Ni_2O_7/SrLaAlO_4$ sample

### 3.2　Sr 掺杂的 327 相薄膜

双层镍氧化物具有由 La 5d 轨道和 Ni 3d 轨道构成的独特的多带电子结构，其中，高压下 $3d_{z^2}$ 轨道的金属化被认为在超导机制中起关键作用[21, 52-53, 56]。理论研究表明：薄膜中的压缩应变会使以 $3d_{z^2}$ 轨道为主的 γ 带向下移动，远离费米能级($E_F$)；然而，空穴掺杂可使该 γ 带上升并与 $E_F$ 相交[60-61]，类似于高压块体样品中的行为。块体与薄膜形式的 $La_3Ni_2O_7$ 在碱土金属掺杂后，在高压下均未表现出超导现象[62]。直至 2025 年，南京大学研究团队[29]采用 OMBE 技术，结合 RHEED 原位实时监测与 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)表征，建立了高精度化学计量比校准与掺杂调控方法，并通过改进的逐层沉积工艺及原位臭氧退火，在 SLAO 衬底上成功制备出高质量的 Sr 掺杂 $La_{3-x}Sr_xNi_2O_7$ 常压超导薄膜。

如图 12(a)所示，最佳掺杂样品的 $T_c$ 约为 42 K，左上插图为 0 T 与 9 T 磁场下的 $R$-$T$ 曲线对比，右下插图展示了 $La_{2.91}Sr_{0.09}Ni_2O_7$ 薄膜与 $La_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ 样品的霍尔系数随温度的变化关系[29]。如图 12(b)所示，研究人员首次绘制了该体系的载流子掺杂超导相图，其超导转变温度呈不完全圆顶状分布：在较宽掺杂范围内($0 \leqslant x \leqslant 0.21$)$T_c$ 保持相近的数值，随后在 $x \approx 0.38$ 附近下降至零。这一特征明显区别于铜基超导体中通过空穴或电子掺杂形成的两个独立完整的穹顶结构。图 12(c)为 $La_{2.79}Sr_{0.21}Ni_2O_7$ 超导薄膜的 STEM 图像。研究发现：薄膜在 SLAO 衬底上的生长引入了约 2% 的压缩应变，导致 Ni—O 键长发生显著变化：面内 Ni—O 键缩短，面外 Ni—O 键伸长约 4%。此类结构畸变削弱了层间 $d_{z^2}$ 轨道的耦合强度，为理解薄膜与块体样品超导

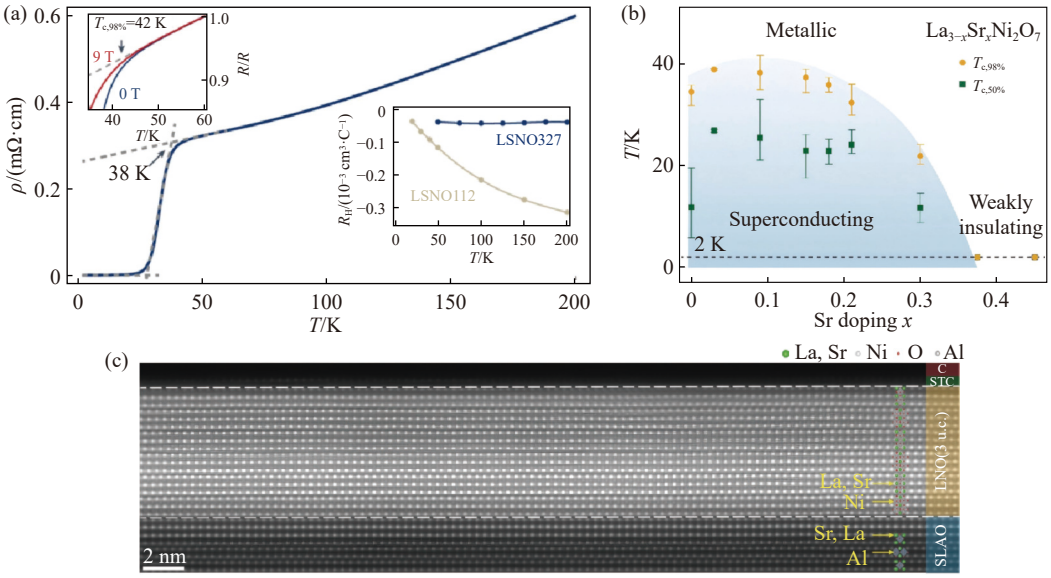



图 12　$La_{2.91}Sr_{0.09}Ni_2O_7$ 薄膜的超导电性和微结构[29]。(a)电阻率随温度的变化; (b)掺杂依赖的超导相图; (c)STEM 图像

Fig. 12 Superconductivity and microstructure of a $La_{2.91}Sr_{0.09}Ni_2O_7$ film[29]. (a) Temperature-dependent resistivity; (b) doping-dependent superconducting phase diagram; (c) STEM image

转变温度差异的内在机制提供了线索。

### 3.3　小结

本节聚焦于双层结构 327 相镍氧化物超导薄膜的研究突破, 系统阐述了从高压块材到常压薄膜的实现路径。研究表明, 通过衬底应变、元素替代与氧含量调控可有效稳定超导相, 其中应变工程与载流子掺杂共同决定了超导特性。这些进展不仅证实了层间耦合在超导配对中的关键作用, 也为深入研究非常规超导机制提供了可靠的实验平台。

## 4　镍氧化物超导薄膜的研究展望

在系统总结制备技术与镍氧化物超导薄膜最新进展的基础上, 本节对该领域的未来研究方向进行展望。

如表 1 所示, 无限层 112 相与双层 327 相镍氧化物在晶体结构、电子结构和超导特性等方面均存在显著差异。结构上, 无限层镍氧化物具有准二维层状结构, $NiO_2$ 层间通过稀土离子层隔离[12]; 而双层 327 相镍氧化物则通过共享顶角氧原子形成双层结构, 表现出更强的层间耦合和三维电子特性[21, 63]。电子结构方面, 无限层体系中的 Ni 为+1 价($3d^9$ 电子构型), 其物理特性主要源于 Ni $3d_{x^2-y^2}$ 轨道, 但稀土 5d 轨道的杂化引入了额外的电子型载流子, 导致费米面呈现三维特征[64, 39]。双层 RP 相镍氧化物中 Ni 的平均价态为+2.5($3d^{7.5}$ 电子构型), 其电子结构由 $3d_{x^2-y^2}$ 和 $3d_{3z^2-r^2}$ 轨道共同主导。这其中, γ 能带是否穿过费米能级, 以及它对超导的贡献, 仍是当前研究的重点[61, 65-66]。超导特性方面, 无限层镍氧化物的空穴掺杂主要作用于 Ni 3d

**表 1　无限层与双层 RP 相镍氧化物超导体的对比**

Table 1 Comparison of infinite-layer and bilayer RP nickelate superconductors

| 对比项 | 112相(无限层结构) | 327相(双层RP结构) |
|---|---|---|
| 晶体结构 | 二维$NiO_2$平面层状结构 | 三维双层$NiO_2$结构 |
| Ni价态 | $Ni^+$ ($3d^9$) | $Ni^{2.5+}$ ($3d^{7.5}$) |
| 能带与费米面 | $d_{x^2-y^2}$主口袋+稀土5d电子口袋 | $3d_{x^2-y^2}$ + $d_{3z^2-r^2}$ |
| 载流子分布 | 空穴主要位于Ni 3d轨道 | 空穴可能分布于Ni 3d与层间O p轨道 |
| 配对对称性研究 | 实验初步支持d波配对 | 理论预言s±波、d波等 |

轨道，现有实验证据倾向于支持 d 波配对对称性[17, 67-69]；而双层 RP 相镍氧化物的空穴可能同时分布于 Ni 3d 轨道和层间 O p 轨道，其超导配对对称性（s±波、d 波等）尚不明确，有待相位敏感实验的进一步验证[21, 70-74]。因此，无限层与双层 RP 相镍氧化物的未来研究重点将各有侧重。下文分别阐述其关键挑战与未来发展路径，并对其他镍氧化物体系的研究前景进行展望。

### 4.1 112 相薄膜

112 相镍基超导薄膜的未来发展，关键在于材料制备工艺的优化与对超导机理的深入探索。

在材料制备方面，当前主流的非原位 $CaH_2$ 还原法虽可实现无限层结构的合成，但易导致杂质污染和晶格无序问题[12]。尤其是，该方法不可避免会引入氢，而氢的作用机制仍存在显著争议。理论研究表明：氢会以 $H^-$的形式嵌入并占据顶端氧空位，形成 $LaNiO_2H$ 等氢化物，使 Ni 的电子构型由超导所需的 $3d^9$ 转变为 $3d^8$；DFT+动力学平均场理论进一步证实，$LaNiO_2H$ 为具有 $d_{x^2-y^2}$ 和 $d_{z^2}$ 双 Ni 轨道的 Mott 绝缘体，其电子结构与类铜氧化物的金属态截然不同，从而不利于超导[75]。此外，结合能计算显示材料对氢化的选择性：$LaNiO_2$ 形成氢化物在能量上更有利，而 Sr 掺杂的 $NdNiO_2$ 则不利[75]，这解释了部分镍氧化物难以实现超导的原因。然而，近期实验[76]发现适量的氢是诱导超导的必要条件：在 $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2H_x$ 薄膜中，超导仅出现在极窄的氢含量窗口（$0.22 \leqslant x \leqslant 0.28$）。理论分析表明，适量 $H^-$占据顶端氧空位可抑制巡游的间隙 s 轨道，减弱层间杂化，使电子结构更接近铜氧化物的准二维特征[76]，凸显了对氢含量进行精确调控的重要性。因此，发展可精确调控氢含量的新技术（如采用金属 Al 或原子氢的原位还原法）[39, 67]，是实现高性能 112 相超导薄膜的关键路径。同时，通过 Sm、Eu、Ca、Sr 等元素的多元共掺杂，可在引入化学压力、压缩 $c$ 轴晶格的同时精细调节载流子浓度，协同提升超导转变温度与稳定性。例如，Sm-Eu-Ca-Sr 四元掺杂体系的 $T_c$ 已被提升至近 40 K[19-20]。

在机理研究方面，无限层镍氧化物与铜氧化物在电子结构上存在本质差异[12, 77]。如图 13（a）所示[78]，对于铜氧化物，Cu d 轨道分裂为下哈伯德带（lower Hubbard band, LHB）和上哈伯德带（upper Hubbard band, UHB），由库仑相互作用能 $U$ 分隔，O p 带位于二者之间，在 p 能级与 UHB 之间存在电荷转移能隙 $\Delta_{CT}$。而 $LaNiO_2$ 的电荷转移能隙 $\Delta_{CT}$ 明显大于哈伯德相互作用能 $U$，导致掺杂的空穴主

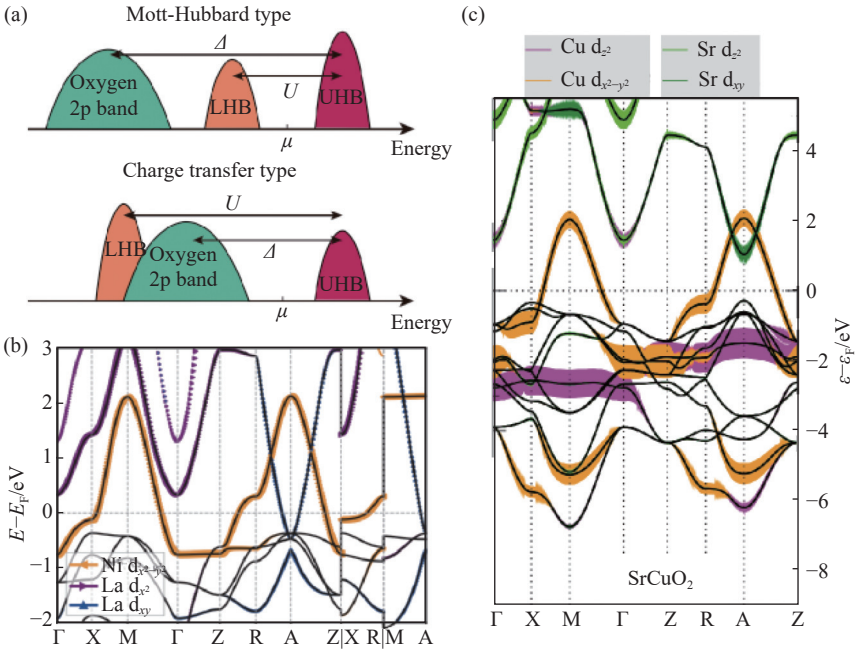



图 13　$LaNiO_2$ 和铜氧化物的电子结构对比。（a）两种超导体的母体能带示意图[78]；（b）$LaNiO_2$[78] 与（c）$SrCuO_2$[81] 的能带结构

Fig. 13　Comparison of the electronic structure between $LaNiO_2$ and cuprate. (a) Schematic diagram of the energy band for the parent phase of the two superconductors[78]; the band structure of (b) $LaNiO_2$[78] and (c) $SrCuO_2$[81]

要占据 Ni d 轨道而非 O p 轨道[68, 79]。此外, 无限层镍氧化物的一个关键特征是稀土元素(La、Nd、Pr)的 5d 轨道(以及 Nd/Pr 的 4f 轨道)与 Ni $3d_{x^2-y^2}$ 轨道发生杂化, 会产生自掺杂效应, 使体系偏离标准半填充态, 并贡献了额外的电子型载流子[79-80]。图 13(b)显示, 在 $La_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ 中, 低能电子态主要来源于 Ni $3d_{x^2-y^2}$ 和 La 5d 轨道。图 13(c)展示了 $SrCuO_2$ 的能带结构, 其费米面主要由 Cu $d_{x^2-y^2}$ 轨道构成, 呈现单一的准二维空穴型费米面[81]。ARPES 测量进一步揭示, $La_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ 的费米面具有显著三维特性, 尤其在波矢分量 $k_z=\pi$ 处存在电子型口袋, 与铜氧化物的准二维特性形成鲜明对比[39, 64]。近期研究进一步揭示了稀土元素在无限层体系超导维度调控中的核心作用, 不同稀土元素(如 La 与 Nd)的引入会导致截然不同的超导维度特性。其中, Nd 的 5d 轨道电子态参与超导配对, 使其同时具有二维和三维超导的混合特征, 而 La 基体系则表现为纯二维超导[20]。此外, 多元掺杂(Sm、Eu、Ca、Sr)策略不仅能压缩 $c$ 轴晶格常数以提升其 $T_c$, 还能实现混合维度的超导行为[20]。这些实验事实为理解轨道耦合与超导性能的关联提供了新视角。

未来机理研究的首要任务是: 依托高质量薄膜, 通过相位敏感实验直接对超导配对对称性进行探测; 在此基础上, 可结合共振非弹性 X 射线散射(resonant inelastic X-ray scattering, RIXS)和非弹性中子散射(inelastic neutron scattering, INS)等尖端谱学技术, 系统阐明自旋涨落与超导之间的关联; 同时, 可通过掺杂与应变来对相互作用进行调控, 并结合 ARPES 和量子振荡实验来精确绘制多轨道费米面, 从而构建完整的超导物理图像[82-85]。

### 4.2 327 相薄膜

块体研究表明, $La_3Ni_2O_7$ 在高压下出现超导穹顶, $T_c$ 最高可达 80 K[21], 且通过 Pr 部分替代 La 可稳定超导相并将超导体积分数提升至 90% 以上[23], 而通过 Sm 替代来引入化学压力, 所获得的 $La_{1.9}Sm_{1.43}Ni_2O_{7-\delta}$ 单晶 $T_c$ 可达 96 K[51]。这些结果为为薄膜制备提供了重要借鉴: 压缩应变和化学调控是稳定超导相的关键。在薄膜中, 可通过衬底施加的应变来模拟高压效应以稳定超导相。然而, PLD 生长的薄膜常包含多种 RP 相(如 $n=2$、3、4)的混合物[26, 34], 会严重干扰对本征物性的研究。因此, 未来发展的重中之重是采用 GOALL-Epitaxy 等尖端技术, 在强氧化环境中实现原子级精度的外延生长, 大幅抑制氧空位和杂相的形成, 以获得高质量的纯相薄膜[28, 41]。此外, 臭氧退火等后处理工艺对于修复氧空位、诱导超导相同样至关重要。近期, $(La, Pr)_3Ni_2O_7$ 和 $La_{3-x}Sr_xNi_2O_7$ 薄膜的成功制备表明, 载流子浓度调控与应变工程均不可或缺。值得注意的是, Li 等[86] 对存在面内压缩应变的 327 相薄膜施加高压, 将其 $T_c$ 提升至 48.5 K, 表明"应变+压力"双调控是进一步提升 $T_c$ 的有效途径。

近期, 在 $La_3Ni_2O_7$ 及 $(La, Pr)_3Ni_2O_7$ 薄膜中实现的常压超导为利用 ARPES 和 STM 等表面敏感技术研究其机理提供了可能, 并已取得关键进展。在电子结构方面, 早期不同团队的 ARPES 结果在 γ 能带是否穿过费米能级的问题上存在分歧。图 14(a)和(b)分别为第一性原理计算的常压和高压下 $La_3Ni_2O_7$ 能带结构[87], 可以看出, 费米能级附近的电子态主要源于 Ni 的 $3d_{x^2-y^2}$ 和 $3d_{3z^2-r^2}$ 轨道。研究人员绘制了不同应变与掺杂条件下费米面的演化, 重点关注 γ 能带是否穿过费米能级及其与超导的关系。如图 14(c)所示: 当有效库仑相互作用能 $U=0$ 时, γ 能带穿过费米能级; 而当 $U=3.5$ eV 时, γ 能带下降至费米能级以下约 50 meV[70](图 14(d))。然而, 如图 14(e)~(f)所示, ARPES 实验在 $La_2PrNi_2O_7$ 中未观测到 γ 口袋[65], 而图 14(g)~(h)表明 $La_{2.85}Pr_{0.15}Ni_2O_7$ 的 γ 能带穿过费米能级并形成小口袋[66]。Nie 等[41] 通过对具有原子级精度的不同结构薄膜(如 1212、2222 和 1313)进行对比研究, 逐步澄清了这一争议。该研究发现: 在超导的 1212 和 2222 薄膜中, γ 能带普遍穿过费米能级, 形成空穴型口袋; 而在非超导的 1313 结构中, 该能带顶端位于费米能级以下。这一关联性表明, γ 能带参与费米面是伴随超导出现的重要电子结构特征, 先前观测结果的差异很可能源于样品中微观结构、应变或氧含量分布的不均匀性。在超导序参量表征方面, Fan 等[88] 利用 STS(扫描隧道谱, scanning tunneling spectroscopy)技术在 $La_2PrNi_2O_7$ 薄膜中观测到清晰的双能隙结构($\Delta_1\approx19$ meV, $\Delta_2\approx6$~8 meV)。进一步的定量分析表明, 占主导地位的能隙符合各向异性的 s 波对称性, 为理论预言的 s±波配对机制提供了实验依据。

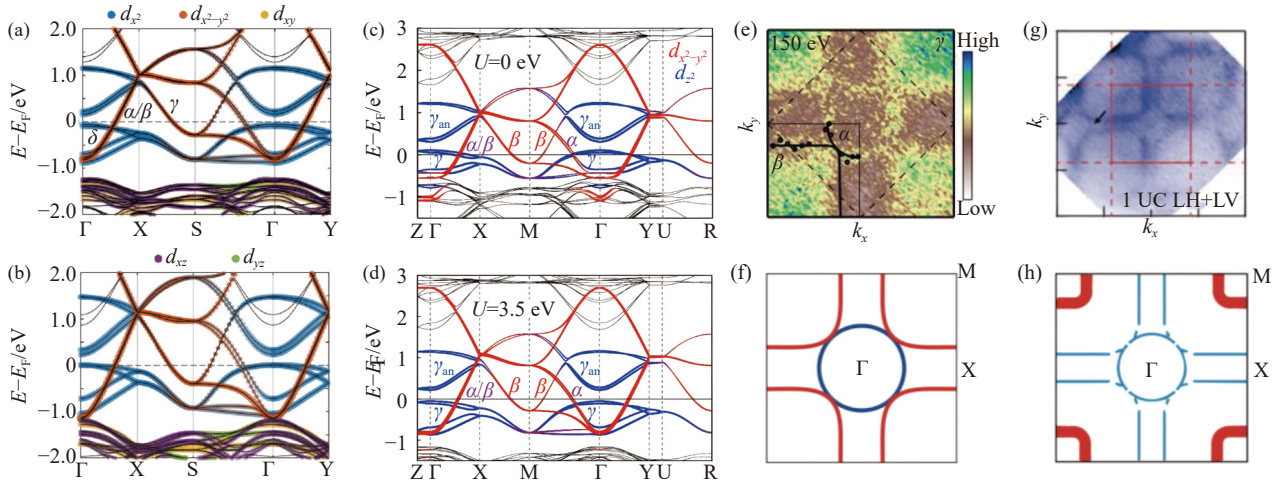



图 14　327 相薄膜的电子结构。(a)常压与(b)高压下 $La_3Ni_2O_7$ 能带结构的理论计算结果[87]；(c)$U$ = 0 eV 和(d)$U$ = 3.5 eV 时 $La_3Ni_2O_7$ 的能带结构[70]；$La_2PrNi_2O_7$ 的(e)ARPES 测量结果与(f)费米面图[65]；$La_{2.85}Pr_{0.15}Ni_2O_7$ 的(g)ARPES 测量结果与(h)费米面图[66]

Fig. 14　Electronic structure of 327 phase thin films. First-principles calculated band structures of $La_3Ni_2O_7$ under (a) ambient pressure and (b) high pressure[87]; band structures of $La_3Ni_2O_7$ with (c) $U$ = 0 eV and (c) $U$ = 3.5 eV[70]; (e) ARPES measured and (f) schematic Fermi surfaces of $La_2PrNi_2O_7$[65]; (g) ARPES measured and (h) schematic Fermi surfaces of $La_{2.85}Pr_{0.15}Ni_2O_7$[66]

确定超导配对对称性是判断非常规超导属性的关键之一。理论计算预测了 s±波、d 波、d±is 波等不同的配对对称性[71-72]，亟须设计并开展相位敏感实验予以验证。例如，构建基于 327 薄膜的约瑟夫森结或实施 Little-Parks 实验，可直接探测序参量的符号变化并确认时间反演对称性破缺存在的可能性。同时，通过 STM 来确定能隙节点的存在与否及其位置，将为甄别理论模型提供决定性证据[73, 89-90]。理论与实验[21, 91]均表明，压力或面内压应变可使 Ni—O—Ni 键角趋于 180°，增强层间耦合，进而诱导或增强超导。此外，对 $La_3Ni_2O_7$ 块材的微观研究表明，其超导性能具有显著的空间不均匀性，这一不均匀性被证实与局域应力环境和化学计量比的微观涨落直接相关[92]，这为理解常压 327 相薄膜中的超导机制提供了新视角。未来需结合第一性原理计算与高精度谱学实验，阐明几何参数的变化如何改变费米面形态、自旋涨落谱以及电子关联强度。

### 4.3　其他多层镍氧化物体系

近年来，多层镍氧化物体系得到了持续扩展。$La_4Ni_3O_{10}$ 在高压(>30 GPa)下表现出约 30 K 的超导电性，其单晶质量优于 327 体系，且密度波转变更为陡峭[24-25, 93-94]。$La_5Ni_3O_{11}$ 具有“1212”型混合结构，在高压(约 21 GPa)下中实现了约 64 K 的体超导[95]，薄膜样品也出现了约 50 K 的超导[41]。这些新材料的发现拓展了镍氧化物超导家族，也带来了新的制备挑战：如何稳定生长具有特定层数($n$=3、4、5、…)且界面清晰的多层结构薄膜？对于这些材料体系，目前尚未实现薄膜样品的可控制备，但对块体样品的高压研究已为薄膜生长指明了明确方向——控制层间堆垛顺序与抑制氧空位是未来材料制备的关键。

表 2 系统总结了不同制备技术在 112、327 及其他多层镍氧化物体系中的应用实例以及相应的超导转变温度。

## 5　总结

本文系统综述了常压条件下镍氧化物超导薄膜的最新研究进展，重点围绕无限层和双层 RP 相镍氧化物体系，介绍了脉冲激光沉积、氧化物分子束外延及强氧化原子逐层外延等关键技术在材料制备中的应用，系统分析了稀土元素掺杂、应变工程与氧含量调控对超导性能的影响，指出多元共掺杂与界面优化是提升超导转变温度的有效途径，最后展望了该领域在材料制备、电子结构解析和超导机理研究方面的未来发展方向，强调相位敏感实验与精密谱学测量是后续研究的重点。

**表 2　镍氧化物超导薄膜制备技术总结**

Table 2 Summary of preparation technology for the nickelate superconducting thin film

| 材料体系 | 制备技术 | 化学式 | $T_c$/K |
|---|---|---|---|
| 112体系（无限层结构） | PLD | $Nd_{1-x}Sr_xNiO_2$ [12] | ~15 |
| | | $La_{1-x}Sr_xNiO_2$ [13, 96] | ~14 |
| | | $Pr_{1-x}Sr_xNiO_2$ [16] | ~12 |
| | | $La_{1-x}Ca_xNiO_2$ [15] | ~9 |
| | | Sm-Eu-Ca-Sr 共掺杂体系 [19-20] | ~40 |
| | | $PrNiO_2$ [48] | ~11 |
| | OMBE | $La_{1-x}Sr_xNiO_2$ [14] | ~18 |
| | | $Nd_{1-x}Eu_xNiO_2$ [17] | ~21 |
| | | $La_{1-x}Ca_xNiO_2$ [55] | ~8 |
| 327体系（双层RP结构） | PLD | $La_3Ni_2O_7$ [26] | ~26 |
| | | $La_2PrNi_2O_7$ [34] | ~48 |
| | OMBE | $La_{3-x}Sr_xNi_2O_7$ [29] | ~42 |
| | GOALL-Epitaxy | $(La, Pr)_3Ni_2O_7$ [28] | ~45 |
| | | $(La, Pr)_3Ni_2O_7$ [41] | ~50 |
| | | $(La, Pr)_3Ni_2O_7$ [97] | ~63 |
| 其他体系 | GOALL-Epitaxy | $La_5Ni_3O_{11}$ [41] | ~50 |

**参考文献:**


[1] Onnes H K. Further experiments with liquid helium. C. On the change of electric resistance of pure metals at very low temperatures etc. IV. The resistance of pure mercury at helium temperatures[M]//Gavroglu K, Goudaroulis Y. Through measurement to knowledge: the selected papers of heike Kamerlingh Onnes 1853—1926. Dordrecht: Springer, 1991: 261-263.

[2] Luo Huiqian. Hunting for room temperature superconductors[J]. The Innovation Materials, 2025, 3(1): 100119.

[3] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R. Theory of superconductivity[J]. Physical Review, 1957, 108(5): 1175-1204.

[4] Bednorz J G, Müller K A. Possible high $T_c$ superconductivity in the Ba-La-Cu-O system[J]. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 1986, 64(2): 189-193.

[5] Wu M K, Ashburn J R, Torng C J, et al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure[J]. Physical Review Letters, 1987, 58(9): 908-910.

[6] 赵忠贤, 陈立泉, 杨乾声, 等. Ba-Y-Cu 氧化物在液氮温区的超导电性 [J]. 科学通报, 1987, 32(6): 412-414.
Zhao Zhongxian, Chen Liquan, Yang Qiansheng, et al. Superconductivity of Ba-Y-Cu oxide in liquid nitrogen temperature range[J]. Chinese Science Bulletin, 1987, 32(6): 412-414.

[7] Ren Zhian, Lu Wei, Yang Jie, et al. Superconductivity at 55 K in iron-based F-doped layered quaternary compound Sm[$O_{1-x}F_x$] FeAs[J]. Chinese Physics Letters, 2008, 25(6): 2215-2216.

[8] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, et al. Iron-based layered superconductor La[$O_{1-x}F_x$]FeAs ($x$ = 0.05-0.12) with $T_c$ = 26 K[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(11): 3296-3297.

[9] Chen X H, Wu T, Wu G, et al. Superconductivity at 43 K in $SmFeAsO_{1-x}F_x$[J]. Nature, 2008, 453(7196): 761-762.

[10] Drozdov A P, Eremets M I, Troyan I A, et al. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system[J]. Nature, 2015, 525(7567): 73-76.

[11] Anisimov V I, Bukhvalov D, Rice T M. Electronic structure of possible nickelate analogs to the cuprates[J]. Physical Review B, 1999, 59(12): 7901-7906.

[12] Li Danfeng, Lee K, Wang Baiyang, et al. Superconductivity in an infinite-layer nickelate[J]. Nature, 2019, 572(7771): 624-627.

[13] Osada M, Wang B Y, Goodge B H, et al. Nickelate superconductivity without rare-earth magnetism: $(La,Sr)NiO_2$[J]. Advanced Materials, 2021, 33(45): 2104083.

[14] Sun Wenjie, Li Yueying, Liu Ruxin, et al. Evidence for anisotropic superconductivity beyond Pauli limit in infinite-layer lanthanum nickelates[J]. Advanced Materials, 2023, 35(32): 2303400.

[15] Zeng Shengwei, Li Changjian, Chow L E, et al. Superconductivity in infinite-layer nickelate $La_{1-x}Ca_xNiO_2$ thin films[J]. Science Advances, 2022, 8(7): eabl9927.

[16] Osada M, Wang Baiyang, Goodge B H, et al. A superconducting praseodymium nickelate with infinite layer structure[J]. Nano Letters, 2020, 20(8): 5735-5740.

[17] Wei Wenzheng, Vu D, Zhang Zhan, et al. Superconducting

$Nd_{1-x}Eu_xNiO_2$ thin films using in situ synthesis[J]. Science Advances, 2023, 9(27): adh3327.

[18] Lee K, Goodge B H, Li Danfeng, et al. Aspects of the synthesis of thin film superconducting infinite-layer nickelates[J]. APL Materials, 2020, 8(4): 041107.

[19] Chow S L E, Luo Zhaoyang, Ariando A. Bulk superconductivity near 40 K in hole-doped $SmNiO_2$ at ambient pressure[J]. Nature, 2025, 642(8066): 58-63.

[20] Yang Mingwei, Wang Heng, Tang Jiayin, et al. Enhanced superconductivity and mixed-dimensional behaviour in infinite-layer samarium nickelate thin films[J]. Nature Communications, 2026, 17: 2761.

[21] Sun Hualei, Huo Mengwu, Hu Xunwu, et al. Signatures of superconductivity near 80 K in a nickelate under high pressure[J]. Nature, 2023, 621(7979): 493-498.

[22] Zhang Yanan, Su Dajun, Huang Yanen, et al. High-temperature superconductivity with zero resistance and strange-metal behaviour in $La_3Ni_2O_{7-\delta}$[J]. Nature Physics, 2024, 20(8): 1269-1273.

[23] Wang Ningning, Wang Gang, Shen Xiaoling, et al. Bulk high-temperature superconductivity in pressurized tetragonal $La_2PrNi_2O_7$[J]. Nature, 2024, 634(8034): 579-584.

[24] Zhu Yinghao, Peng Di, Zhang Enkang, et al. Superconductivity in pressurized trilayer $La_4Ni_3O_{10-\delta}$ single crystals[J]. Nature, 2024, 631(8021): 531-536.

[25] Zhang Mingxin, Pei Cuiying, Peng Di, et al. Superconductivity in trilayer nickelate $La_4Ni_3O_{10}$ under pressure[J]. Physical Review X, 2025, 15(2): 021005.

[26] Ko E K, Yu Yijun, Liu Yidi, et al. Signatures of ambient pressure superconductivity in thin film $La_3Ni_2O_7$[J]. Nature, 2025, 638(8052): 935-940.

[27] Zhou Guangdi, Huang Haoliang, Wang Fengzhe, et al. Gigantic-oxidative atomic-layer-by-layer epitaxy for artificially designed complex oxides[J]. National Science Review, 2025, 12(4): nwae429.

[28] Zhou Guangdi, Lyu Wei, Wang Heng, et al. Ambient-pressure superconductivity onset above 40 K in $(La,Pr)_3Ni_2O_7$ films[J]. Nature, 2025, 640(8059): 641-646.

[29] Hao Bo, Wang Maosen, Sun Wenjie, et al. Superconductivity in Sr-doped $La_3Ni_2O_7$ thin films[J]. Nature Materials, 2025, 24(11): 1756-1762.

[30] Smith H M, Turner A F. Vacuum deposited thin films using a ruby laser[J]. Applied Optics, 1965, 4(1): 147-148.

[31] Dijkkamp D, Venkatesan T, Wu X D, et al. Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high $T_c$ bulk material[J]. Applied Physics Letters, 1987, 51(8): 619-621.

[32] Yang Weifeng, Li Xiyan, Chi Dongzhi, et al. Lanthanide-doped upconversion materials: emerging applications for photovoltaics and photocatalysis[J]. Nanotechnology, 2014, 25(48): 482001.

[33] 张瑞明, 李智华, 钟志成, 等. 脉冲激光沉积动力学原理[J]. 北京: 科学出版社, 2011.
Zhang Ruiming, Li Zhihua, Zhong Zhicheng, et al. Principles of pulsed laser deposition kinetics[M]. Beijing: Science Press, 2011.

[34] Liu Yidi, Ko E K, Tarn Y, et al. Superconductivity and normal-state transport in compressively strained $La_2PrNi_2O_7$ thin films[J]. Nature Materials, 2025, 24(8): 1221-1227.

[35] Mozhaev P B, Khoryushin A V, Mozhaeva J E, et al. Pulsed laser deposition of $YBa_2Cu_3O_x$ with scanning beam: target to substrate composition transfer and film structure[J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2017, 30(9): 2401-2428.

[36] Zhao Zhanyi, Wei Zhongxu, Yu Xiaodong, et al. Growth and characterization of high-quality FeSe thin films on $SrTiO_3$ with enhanced superconductivity[J]. Physical Review B, 2024, 110(14): L140507.

[37] 徐明辉. 掺杂镍氧化物薄膜的制备及超导物性研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2025.
Xu Minghui. Preparation and investigation of superconducting properties in doped nickelate thin films[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2025.

[38] 封东来, 沈大伟, 徐海超, 等. 氧化物分子束外延技术及其在关联材料电子态研究中的应用[J]. 物理, 2012, 41(4): 211-216.
Feng Donglai, Shen Dawei, Xu Haichao, et al. Oxide molecular beam epitaxy and its applications in the study of electronic states of correlated materials[J]. Physics, 2012, 41(4): 211-216.

[39] Ding Xiang, Fan Yu, Wang Xiaoxiao, et al. Cuprate-like electronic structures in infinite-layer nickelates with substantial hole dopings[J]. National Science Review, 2024, 11(8): nwae194.

[40] Yan Hang, Deng Zexian, Fan Jiaqi, et al. Epitaxial growth and superconductivity of optimally doped $Sr_{1-x}Eu_xCuO_2$ cuprate films[J]. Physical Review Materials, 2023, 7(7):

074802.

[41] Nie Zihao, Li Yueying, Lyu Wei. et al. Superconductivity and electronic structures of nickelate thin film superstructures[J/OL]. Nature, 2026-04-08. https://www.nature.com/articles/s41586-026-10352-7.

[42] Crespin M, Levitz P, Gatineau L. Reduced forms of $LaNiO_3$ perovskite. Part 1. : evidence for new phases: $La_2Ni_2O_5$ and $LaNiO_2$[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 1983, 79(8): 1181-1194.

[43] 霍梦五, 王猛. 压力下镍氧化物中高温超导电性研究进展[J]. 物理实验, 2025, 45(2): 1-13.
Huo Mengwu, Wang Meng. Research progress on the nickelate high-$T_c$ superconductivity under pressure[J]. Physics Experimentation, 2025, 45(2): 1-13.

[44] Ji Haoran, Liu Yi, Li Yanan, et al. Rotational symmetry breaking in superconducting nickelate $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ films[J]. Nature Communications, 2023, 14: 7155.

[45] Wang Baiyang, Wang T C, Hsu Y T, et al. Effects of rare-earth magnetism on the superconducting upper critical field in infinite-layer nickelates[J]. Science Advances, 2023, 9(20): eadf6655.

[46] Li Danfeng, Wang Baiyang, Lee K, et al. Superconducting dome in $Nd_{1-x}Sr_xNiO_2$ infinite layer films[J]. Physical Review Letters, 2020, 125(2): 027001.

[47] Osada M, Wang Baiyang, Lee K, et al. Phase diagram of infinite layer praseodymium nickelate $Pr_{1-x}Sr_xNiO_2$ thin films[J]. Physical Review Materials, 2020, 4(12): 121801.

[48] Sahib H, Raji A, Rosa F, et al. Superconductivity in $PrNiO_2$ infinite-layer nickelates[J]. Advanced Materials, 2025, 37(16): 2416187.

[49] Puphal P, Wu Y M, Fürsich K, et al. Topotactic transformation of single crystals: from perovskite to infinite-layer nickelates[J]. Science Advances, 2021, 7(49): eabl8091.

[50] Hu Lunhui, Wu Congjun. Two-band model for magnetism and superconductivity in nickelates[J]. Physical Review Research, 2019, 1(3): 032046.

[51] Li Feiyu, Xing Zhenfang, Peng Di, et al. Bulk superconductivity up to 96 K in pressurized nickelate single crystals[J]. Nature, 2026, 649(8098): 871-878.

[52] Lechermann F, Gondolf J, Bötzel S, et al. Electronic correlations and superconducting instability in $La_3Ni_2O_7$ under high pressure[J]. Physical Review B, 2023, 108(20): L201121.

[53] Oh H, Zhang Yahui. Type-II *t-J* model and shared superexchange coupling from Hund's rule in superconducting $La_3Ni_2O_7$[J]. Physical Review B, 2023, 108(17): 174511.

[54] Osada M, Terakura C, Kikkawa A, et al. Strain-tuning for superconductivity in $La_3Ni_2O_7$ thin films[J]. Communications Physics, 2025, 8: 251.

[55] Locquet J P, Perret J, Fompeyrine J, et al. Doubling the critical temperature of $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$ using epitaxial strain[J]. Nature, 1998, 394(6692): 453-456.

[56] Sakakibara H, Kitamine N, Ochi M, et al. Possible high $T_c$ superconductivity in $La_3Ni_2O_7$ under high pressure through manifestation of a nearly half-filled bilayer Hubbard model[J]. Physical Review Letters, 2024, 132(10): 106002.

[57] Tarn Y, Liu Yidi, Theuss F, et al. Reducing the strain required for ambient-pressure superconductivity in Ruddlesden-Popper bilayer nickelates[J]. Advanced Materials, 2026, 38(16): e20724.

[58] Shi Yuexin, Song Chenyao, Jia Yingze, et al. Critical thickness and long-term ambient stability in superconducting $LaPr_2Ni_2O_7$ films[J]. Advanced Materials, 2026, 38(4): e10394.

[59] Aggarwal L, Božović I. The quest for high-temperature superconductivity in nickelates under ambient pressure[J]. Materials, 2024, 17(11): 2546.

[60] Le Congcong, Zhan Jun, Wu Xianxin, et al. Opposite-mirror-parity scattering as the origin of superconductivity in strained bilayer nickelates[PP/OL]. V3. arXiv (2025-09-22) [2025-09-28]. https://doi.org/10.48550/arXiv.2501.14665.

[61] Yue Changming, Miao Jianjian, Huang Haoliang, et al. Correlated electronic structures and unconventional superconductivity in bilayer nickelate heterostructures[J]. National Science Review, 2025, 12(10): nwaf253.

[62] Jiao Keke, Niu Rui, Xu Huixin, et al. Enhanced conductivity in Sr doped $La_3Ni_2O_{7-\delta}$ with high-pressure oxygen annealing[J]. Physica C: Superconductivity and Its Applications, 2024, 621: 1354504.

[63] Wang Meng, Wen Haihu, Wu Tao, et al. Normal and superconducting properties of $La_3Ni_2O_7$[J]. Chinese Physics Letters, 2024, 41(7): 077402.

[64] Sun Wenjie, Jiang Zhicheng, Xia Chengliang, et al. Electronic structure of superconducting infinite-layer lanthanum nickelates[J]. Science Advances, 2025, 11(4): eadr5116.

[65] Wang Baiyang, Zhong Yong, Abadi S, et al. Electronic structure of compressively strained thin film $La_2PrNO_7$ [PP/OL]. V2. arXiv (2025-04-24) [2025-09-28]. https://doi.org/10.48550/arXiv.2504.16372.

[66] Lu H, Rossi M, Nag A, et al. Magnetic excitations in infinite-layer nickelates[J]. Science, 2021, 373(6551): 213-216.

[67] Jiang Mi, Berciu M, Sawatzky G A. Critical nature of the Ni spin state in doped $NdNiO_2$[J]. Physical Review Letters, 2020, 124(20): 207004.

[68] Zaanen J, Sawatzky G A, Allen J W. Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds[J]. Physical Review Letters, 1985, 55(4): 418-421.

[69] Cheng Bing, Cheng Di, Lee K, et al. Evidence for d-wave superconductivity of infinite-layer nickelates from low-energy electrodynamics[J]. Nature Materials, 2024, 23(6): 775-781.

[70] Yang Jiangang, Sun Hualei, Hu Xunwu, et al. Orbital-dependent electron correlation in double-layer nickelate $La_3Ni_2O_7$[J]. Nature Communications, 2024, 15: 4373.

[71] Christiansson V, Petocchi F, Werner P. Correlated electronic structure of $La_3Ni_2O_7$ under pressure[J]. Physical Review Letters, 2023, 131(20): 206501.

[72] Huang Junkang, Wang Z D, Zhou Tao. Impurity and vortex states in the bilayer high-temperature superconductor $La_3Ni_2O_7$[J]. Physical Review B, 2023, 108(17): 174501.

[73] Zhang Yang, Lin Lingfang, Moreo A, et al. Structural phase transition, $s_{\pm}$-wave pairing, and magnetic stripe order in bilayered superconductor $La_3Ni_2O_7$ under pressure[J]. Nature Communications, 2024, 15: 2470.

[74] Liu Yubo, Mei Jiawei, Ye Fei, et al. $s^{\pm}$-wave pairing and the destructive role of apical-oxygen deficiencies in $La_3Ni_2O_7$ under pressure[J]. Physical Review Letters, 2023, 131(23): 236002.

[75] Si Liang, Xiao Wen, Kaufmann J, et al. Topotactic hydrogen in nickelate superconductors and akin infinite-layer oxides $ABO_2$[J]. Physical Review Letters, 2020, 124(16): 166402.

[76] Ding Xiang, Tam C C, Sui Xuelei, et al. Critical role of hydrogen for superconductivity in nickelates[J]. Nature, 2023, 615(7950): 50-55.

[77] Lee K, Wang Baiyang, Osada M, et al. Linear-in-temperature resistivity for optimally superconducting $(Nd,Sr)NiO_2$[J]. Nature, 2023, 619(7969): 288-292.

[78] Wang Yuxin, Jiang Kun, Ying Jianyun, et al. Recent progress in nickelate superconductors[J]. National Science Review, 2025, 12(10): nwaf373.

[79] Hepting M, Li D, Jia C J, et al. Electronic structure of the parent compound of superconducting infinite-layer nickelates[J]. Nature Materials, 2020, 19(4): 381-385.

[80] Botana A S, Norman M R. Similarities and differences between $LaNiO_2$ and $CaCuO_2$ and implications for superconductivity[J]. Physical Review X, 2020, 10: 011024.

[81] Lechermann F. Late transition metal oxides with infinite-layer structure: nickelates versus cuprates[J]. Physical Review B, 2020, 101(8): 081110.

[82] Gu Qiangqiang, Li Yueying, Wan Siyuan, et al. Single particle tunneling spectrum of superconducting $Nd_{1-x}Sr_xNiO_2$ thin films[J]. Nature Communications, 2020, 11: 6027.

[83] Liu Zhao, Xu Chenchao, Cao Chao, et al. Doping dependence of electronic structure of infinite-layer $NdNiO_2$[J]. Physical Review B, 2021, 103(4): 045103.

[84] Chen Ziyan, Wang Yuxin, Jiang Kun, et al. Electronic structure and superconducting properties of $LaNiO_2$[J]. Communications Physics, 2025, 8: 485.

[85] Li Peng, Zhou Guangdi, Lyu Wei, et al. Angle-resolved photoemission spectroscopy of superconducting $(La,Pr)_3Ni_2O_7/SrLaAlO_4$ heterostructures[J]. National Science Review, 2025, 12(10): nwaf205.

[86] Li Qing, Sun Jianping, Bötzel S, et al. Enhanced superconductivity in the compressively strained bilayer nickelate thin films by pressure[J]. Nature Communications, 2026, 17: 3276.

[87] Li Yidian, Du Xian, Cao Yantao, et al. Electronic correlation and pseudogap-like behavior of high-temperature superconductor $La_3Ni_2O_7$[J]. Chinese Physics Letters, 2024, 41(8): 087402.

[88] Fan Shengtai, Ou Mengjun, Scholten M, et al. Superconducting gap structure and bosonic mode in $La_2PrNi_2O_7$ thin films at ambient pressure[PP/OL]. V3. arXiv (2025-07-08). https://doi.org/10.48550/arXiv.2506.01788.

[89] Shen Jianghang, Zhou Guangdi, Miao Yu, et al. Nodeless superconducting gap and electron-boson coupling in (La, Pr, Sm)$_3Ni_2O_7$ films[PP/OL]. V2. arXiv (2025-07-09) [2025-09-28]. https://doi.org/10.48550/arXiv.2502.17831.

[90] Wang Zhan, Zhang Hengjia, Jiang Kun, et al. Self-doped molecular Mott insulator for bilayer high-temperature superconducting $La_3Ni_2O_7$[J]. National Science Review, 2025, 12(10): nwaf353.

[91] Luo Zhihui, Hu Xunwu, Wang Meng, et al. Bilayer two-orbital model of $La_3Ni_2O_7$ under pressure[J]. Physical Review Letters, 2023, 131(12): 126001.

[92] Mandyam S V, Wang E, Wang Z, et al. Uncovering origins of heterogeneous superconductivity in $La_3Ni_2O_7$[J]. Nature, 2026, 651: 54-60.

[93] Zhang Enkang, Peng Di, Zhu Yinghao, et al. Bulk superconductivity in pressurized trilayer nickelate $Pr_4Ni_3O_{10}$ single crystals[J]. Physical Review X, 2025, 15(2): 021008.

[94] Cao Yantao, Liu Andi, Wang Bin, et al. Complex spin-density-wave ordering in $La_4Ni_3O_{10}$[J]. Physical Review B, 2025, 112(17): 174423.

[95] Shi Mengzhu, Peng Di, Fan Kaibo, et al. Pressure induced superconductivity in hybrid Ruddlesden-Popper $La_5Ni_3O_{11}$ single crystals[J]. Nature Physics, 2025, 21(11): 1780-1786.

[96] Osada M, Fujiwara K, Nojima T, et al. Improvement of superconducting properties in $La_{1-x}Sr_xNiO_2$ thin films by tuning topochemical reduction temperature[J]. Physical Review Materials, 2023, 7(5): L051801.

[97] Zhou Guangdi, Wang Heng, Huang Haoliang, et al. Superconductivity onset above 60 K in ambient-pressure nickelate films[J/OL]. National Science Review, 2026-03-10. https://academic.oup.com/nsr/advance-article/doi/10.1093/nsr/nwag151/8512895?login=false.