



铜氧化物高温超导体的原子尺度电子结构

姚制恒, 董泽昊, 王亚愚*

清华大学物理系, 低维量子物理全国重点实验室, 北京 100084

*联系人, E-mail: yayuwang@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2026-03-23; 接受日期: 2026-05-12; 网络出版日期: 2026-07-20

国家自然科学基金基础科学中心项目(编号: 52388201)、量子科学与技术创新项目(编号: 2021ZD0302502)、新基石科学基金会的新基石研究员项目和科学探索奖资助

摘要 铜氧化物高温超导体的微观机制是凝聚态物理中最重要的未解难题之一。铜氧化物是典型的掺杂莫特绝缘体, 其超导电性产生于强关联电子体系中。该体系的相图涵盖了反铁磁绝缘体、赝能隙态、电荷与自旋有序态、 d 波超导态以及奇异金属态等丰富的量子物态。近年来, 以扫描隧道显微镜-扫描隧道电子谱和扫描透射电子显微镜-电子能量损失谱为代表的实空间探针技术, 在铜氧化物超导体的原子尺度电子结构研究上取得了一系列进展。本文以这些技术的研究成果为主线, 系统综述铜氧化物从母体莫特绝缘体经掺杂演化至超导态的过程中的关键电子结构信息, 包括: (1) 母体电荷转移能隙的直接测量; (2) 电荷转移能隙与不同体系的最高超导转变温度 $T_{c,max}$ 之间的反关联关系及其对配对机制的启示; (3) 电荷序与配对密度波随掺杂浓度的演化; (4) 欠掺杂区域局部配对到长程相位相干的实验证据; (5) 过掺杂区域中正常态的涌现与超导态的逐渐消失。最后, 本文讨论了这些实验发现所构建的物理图景, 并对未来的发展和挑战进行展望。

关键词 铜氧化物超导体, 莫特绝缘体, 电荷转移能隙, 电荷序, 准粒子干涉, 扫描隧道显微镜, 扫描透射电子显微镜

PACS: 74.25.-q, 74.62.-c, 74.72.-h, 07.79.Cz, 68.37.Lp

1 引言

自1986年铜氧化物高温超导体被发现以来, 理解其微观配对机制一直是凝聚态物理学中的一个重要科学问题。在传统的Bardeen-Cooper-Schrieffer(BCS)超导体中, 电子通过交换声子形成库珀对, 在低温下从金属态转变为超导态。与之不同的是, 铜氧化物超导体的母体化合物是典型的莫特绝缘体(Mott Insulator), 其晶体

结构如图1(a)所示。通过向 CuO_2 面内掺入载流子, 该体系的低温基态从绝缘态演化为超导态。这一“掺杂莫特绝缘体”范式使得铜氧化物的物理性质呈现出极为丰富的相图, 见图1(b): 随着空穴浓度 p 的增加, 系统依次经历反铁磁绝缘态、赝能隙态、超导态, 直至在强过掺杂端超导电性消失而进入费米液体区域^[1]。

在这个复杂的电子相图中, 若干关键问题至今仍未解决。首先, 超导配对的驱动力是什么。在掺杂莫

引用格式: 姚制恒, 董泽昊, 王亚愚. 铜氧化物高温超导体的原子尺度电子结构. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2026, 56: 280003

Yao Z H, Dong Z H, Wang Y Y. Atomic-scale electronic structure of the cuprate high-temperature superconductors (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2026, 56: 280003, doi: [10.1360/SSPMA-2026-0217](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2026-0217)

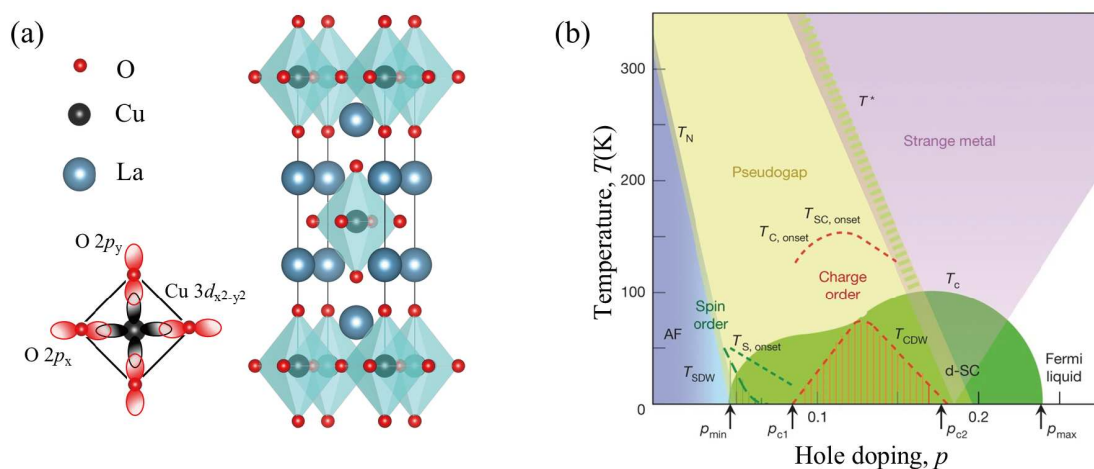


图 1 铜氧化物的晶体结构和相图. (a) La_2CuO_4 晶体结构示意图; (b) 铜氧化物在空穴掺杂侧的电子相图(图片来自文献[1])
Figure 1 Crystal structure and phase diagram of cuprates. (a) Schematic crystal structure of La_2CuO_4 ; (b) electronic phase diagram of hole-doped cuprates (all images are reproduced from ref. [1]).

特绝缘体图像下, 库珀对的结合力被认为源于 CuO_2 面内局域磁矩间的超交换相互作用 J_{eff} , 而 J_{eff} 的大小由母体的电荷转移能隙 (Charge Transfer Gap, CTG) 决定^[2]. 然而, CTG 如何定量地控制不同铜氧化物体系中极为悬殊的最高超导转变温度 $T_{\text{c,max}}$ ——从不足 30 K 到超过 130 K——长期缺乏直接的实验验证. 其次, 在超导相附近, 电荷序 (Charge Order, CO)、配对密度波 (Pair Density Wave, PDW)、向列序等多种有序态与超导电性相互交织, 它们究竟是配对机制的核心组成部分, 还是仅为其伴生的竞争现象^[3]. 第三, 超导电性的建立不仅需要局部的库珀配对, 还要求全局的相位相干. 在欠掺杂端, 这两个过程是否分离发生. 在过掺杂端, 超导穹顶 (Dome) 的终止是由于能隙关闭, 还是由于超流密度的异常缺失^[4].

回答上述问题, 需要具备原子级空间分辨率的实验探针. 传统的体探测手段 (如输运、比热、光谱学、角分辨光电子谱学、中子谱学等) 虽然提供了丰富的宏观信息, 但是无法揭示电子态在纳米尺度上的空间分布与演化. 扫描隧道显微镜/扫描隧道电子谱 (Scanning Tunneling Microscope/Scanning Tunneling Spectroscopy, STM/STS) 能够以亚埃级的空间分辨率探测局域态密度, 覆盖从高能哈伯德带到低能的超导能隙的完整能量范围. 而扫描透射电子显微镜/电子能量损失谱 (Scanning Transmission Electron Microscopy-electron Energy-loss Spectroscopy, STEM-EELS) 技术

则实现了单原子层级的层分辨电子结构探测, 尤其适用于多层铜氧化物中内、外层 CuO_2 面的独立表征.

本文以 STM/STS 和 STEM-EELS 技术在铜氧化物领域取得的若干成果为主线, 按照从母体到超导再到过掺杂的物理脉络, 系统综述原子尺度电子结构研究的最新进展. 文章结构如下: 第 2 节介绍实空间探针的基本原理与关键观测量; 第 3 节讨论母体莫特绝缘体与轻掺杂区域的电子结构演化; 第 4 节聚焦 CTG 与 $T_{\text{c,max}}$ 的定量关联; 第 5 节综述超导相中的多种有序态; 第 6 节探讨长程相干性的建立与终止机制; 第 7 节构建统一物理图景; 第 8 节展望未来方向; 第 9 节总结全文并给出结论.

2 实空间探针与观测量

2.1 STM/STS

STM/STS 是研究铜氧化物电子结构的主要实验手段之一. 其基本原理是量子隧穿效应: 当一个尖锐的金属针尖与样品表面之间施加偏压 V 时, 会产生隧穿电流 I , 其微分电导 dI/dV 大致正比于样品的局域电子态密度. 通过测量微分电导 $dI/dV(r, V)$ 的空间与能量依赖性, 可以获取样品表面上每个原子位点在不同能量处的电子态密度. 关于铜氧化物高温超导体中的 STM/STS 可以参考文献[5].

在铜氧化物母体研究中, 由于莫特绝缘体的极低导电性, 常规的 STS 技术面临重大挑战. Ye 等人^[6] 发展

了一套在液氮温区(77 K)工作的极低电流(pA量级)、高偏压(± 3 V)的测量方案, 成功实现了对母体 $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ (CCOC)完整莫特-哈伯德能谱的探测, 包括上哈伯德带(Upper Hubbard Band, UHB)、电荷转移带(Charge Transfer Band, CTB)以及它们之间的电荷转移能隙^[6].

在超导态研究中, STM/STS的关键观测量包括以下方面.

(1) 准粒子干涉图案(Quasiparticle Interference, QPI): 当准粒子被杂质或缺陷散射时, 入射态与散射态之间的干涉会在 dI/dI 图像中产生驻波图案. 对驻波的傅里叶分析可以提取特征散射波矢 $q(E)$ 的色散关系, 从而反推费米面形态和能隙结构^[7,8]. 在 d 波超导体中, QPI遵循特征的“八重态模型(Octet Model)”, 即散射波矢连接费米面上的八个等能面端点. 该模型在Hoffman等人^[9]和Hanaguri等人^[10]的一系列工作中得到了系统的验证.

(2) 超导相干峰: 在超导体中, dI/dI 谱在超导能隙边缘处会出现尖锐的峰值, 称为超导相干峰. 其振幅反映了局部超导配对强度. Ruan等人^[11]提出利用 dI/dI 谱的负二阶导数来描述超导相干峰的锐利程度, 再结合超导相干峰的深度, 可定量表征库珀对密度的空间分布.

2.2 STEM-EELS

STEM-EELS通过将高能电子束聚焦至亚埃尺度的探针, 测量透射电子的能量损失谱来获取样品的电子结构信息. 相比STM测量对表面的敏感性, STEM-EELS可以穿透样品体相, 实现对深层 CuO_2 面的直接表征.

Wang等人^[12]利用球差校正的STEM-EELS技术, 首次实现了对铋系铜氧化物 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ ($n = 1-9$)中各 CuO_2 面的独立层分辨CTG测量. 该技术的空间分辨率足以区分单元格内部的内层(Inner Plane, IP)和外层(Outer Plane, OP) CuO_2 面, 从而揭示了不同层之间电子结构的细微差异^[12]. STEM还提供了高质量的原子结构像, 能够直接确认多层结构的实际层数和晶格完整性.

3 母体与轻度掺杂

3.1 $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 母体莫特绝缘体的电子结构

理解铜氧化物高温超导机制的逻辑起点, 是精确

表征其母体莫特绝缘体的电子结构. CCOC由于具有理想的四方晶格结构且易于解理出原子级平整表面, 成为STM/STS研究的理想对象. Ye等人^[6]利用高温、高偏压、极低电流STS技术, 首次获得了跨越费米能级的完整电子能谱.

实验结果揭示了若干重要特征. 首先, 直接测得的不同位点能谱如图2(a)所示, 电荷转移能隙大小为 $\Delta_{\text{CT}} \approx 2.2$ eV, 与光学测量结果高度吻合^[6]. 其次, 位于费米能级以下的电荷转移带和以上的上哈伯德带在谱线形状、带宽(均约0.35 eV)和峰值态密度上表现出近似的粒子-空穴对称性^[6]. 第三, 原子分辨的能谱显示, 无论是Cu, O还是Ca位点, 其电子结构在空间上高度均匀, 证明了张-赖斯单态(Zhang-Rice Singlet, ZRS)作为可自由移动的准粒子在整个 CuO_2 面上形成均匀的电子态^[6].

Ye等人^[6]还研究了少量天然存在的点缺陷对母体电子结构的影响. Cl空位作为可能的电子掺杂源, 会向 CuO_2 面注入电子; 实验发现在缺陷处上哈伯德带的强度被抑制, 并在其边缘产生了宽大的能隙内态(In-gap States)^[6]. 类似地, Ca位缺陷作为可能的空穴掺杂源, 在电荷转移能隙中诱导了能隙内态, 其特征能谱展示在图2(b)中. 然而, 无论是电子还是空穴诱导的能隙内态, 在空间上都极其局域——仅扩展约12 Å(约3个晶格常数, a_0)即消失^[1]. 这种强烈的自局域化效应表明, 在强关联的反铁磁背景下, 掺杂电荷在极低浓度时并不表现为相干的准粒子, 而是处于非相干的局域化状态. 这一实验为理解莫特绝缘体如何通过增加掺杂演变为高温超导体提供了可能的微观起点.

3.2 轻度掺杂中的谱权重转移与能隙内态

当空穴掺杂浓度逐渐增加时, 母体莫特绝缘体的电子结构如何演变为金属态和超导态. Cai等人^[13]通过对 $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{La})_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Bi-2201)三个典型掺杂浓度($p = 0.03, 0.07, 0.12$)的系统研究, 来试图解答这一核心问题.

在极低掺杂($p = 0.03$)的样本中, 宽偏压STS谱仍然清晰地显示出莫特绝缘体的电荷转移能隙($\Delta_{\text{CT}} \approx 1.7$ eV). 但与母体CCOC相比, Bi-2201体系的CTG显著减小^[13]. 随着掺杂增加, 实验观测到显著的谱权重转移现象, 其详细演化如图2(c)所示: 电子态密度从高能哈伯德带逐渐向低能的费米能级附近转移, 在电

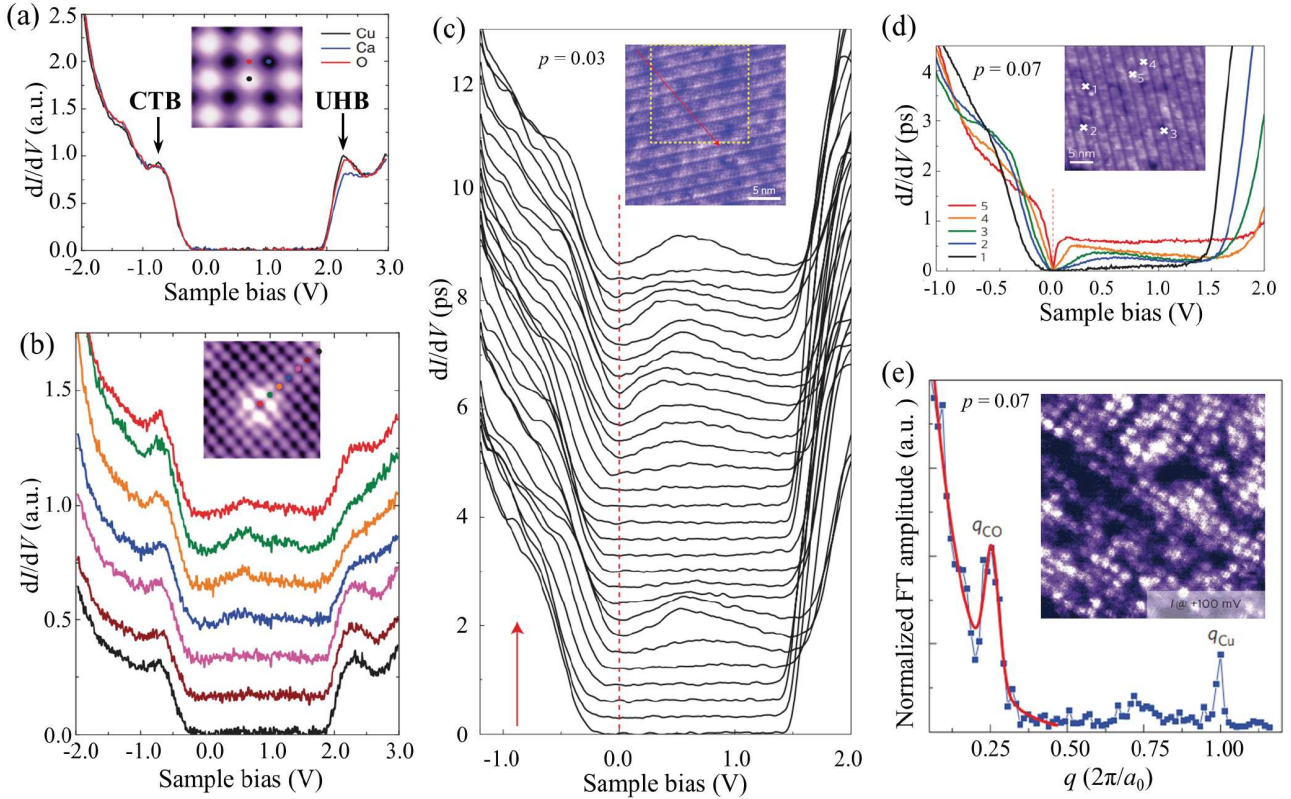


图 2 母体与轻度掺杂样品的隧道电子谱演化. (a) 母体单层CCOC中, 不同原子位点处的 dI/dV 谱; (b) 母体单层CCOC中, Ca空位(贡献两个空穴)附近的 dI/dV 谱; (c) 极低掺杂($p = 0.03$)Bi-2201中, dI/dV 谱展现出显著的谱权重转移现象; (d) 轻掺杂($p = 0.07$)Bi-2201中, 不同局域掺杂环境下的 dI/dV 谱的系统性变化, 显示谱权重从高能向低能转移; (e) 轻度掺杂($p = 0.07$)Bi-2201中, 涌现出棋盘格电荷序, 对应特征波矢 $q \approx 0.25$. (a)–(c)的测量温度为77 K, (d)和(e)的测量温度为5 K(图片来自文献[6,13])

Figure 2 Spectral evolution from the parent to lightly doped samples. (a) dI/dV spectra measured at different atomic sites in parent single-layer CCOC; (b) dI/dV spectra near a Ca vacancy (contributing two holes) in parent single-layer CCOC; (c) dI/dV spectra in extremely lightly doped ($p = 0.03$) Bi-2201 showing pronounced spectral-weight transfer; (d) systematic evolution of dI/dV spectra under different local doping environments in lightly doped ($p = 0.07$) Bi-2201, showing spectral-weight transfer from high to low energies; (e) emergence of checkerboard charge order in lightly doped ($p = 0.07$) Bi-2201, characterized by a wave vector $q \approx 0.25$. The measurements in (a)–(c) were performed at 77 K, while those in (d) and (e) were performed at 5 K (all images are reproduced from refs. [6,13]).

荷转移能隙内部形成越来越强的能隙内态^[13]. 这一现象验证了掺杂莫特绝缘体理论的核心预言——掺杂不是简单地移动费米能级位置, 而是引起电子谱权重在不同能量尺度间的重新分配.

当掺杂达到 $p = 0.07$ 时, 在部分亮岛(局域高掺杂)的局域能谱已经呈现出能隙的特征, 即费米能级附近出现了V形的态密度抑制, 见图2(d)中的红色谱线^[13]. 这表明能隙在远离超导穹顶的绝缘态中就已经开始形成, 暗示其起源与莫特物理密切相关, 而非仅是超导涨落或某种特定有序态的结果.

3.3 轻度掺杂绝缘体中的电荷有序

Cai等人^[13]的研究发现在 $p = 0.07$ 的绝缘样品中就

存在静态的棋盘格电荷序, 该电荷序的波矢 $q \approx 0.25(2\pi/a_0)$, 对应约 $4a_0$ 的空间周期, 如图2(e)所示^[13]. 当掺杂进一步增加到超导态($p = 0.12$)时, 超导能隙在能隙内部形成, 而此前的棋盘格电荷序依然存在^[13]. 这一观测与此前STM广泛报道的棋盘格状电荷有序态^[14,15]以及共振非弹性散射(Resonant Inelastic X-ray Scattering, RIXS)的相关结果^[16,17]高度一致.

这一系列观测揭示了以下物理图像. 第一, 在空穴掺杂铜氧化物中, 电荷序是第一个出现的电子有序态, 其形成早于超导电性^[13]. 这意味着铜氧化物从莫特绝缘体到超导体的演变并非一步完成, 而是经历了电荷有序绝缘体这一中间态. 第二, 电荷序从绝缘态延续到超导态的事实表明, 电荷序与超导电性并非简单的

竞争关系, 两者可能源于同一种物理机制在不同掺杂条件下的不同表现形式.

综合第1节^[6]和本节^[13]的结果, 可以勾勒出铜氧化物母体到轻度掺杂区域的微观图像: 在极低掺杂下, 空穴作为非相干的局域化态存在于反铁磁背景中; 随着掺杂增加, 谱权重从高能哈伯德带向低能区转移; 继而空穴自组织形成棋盘格电荷有序态; 最终在更高掺杂下, 超导态在电荷序和赝能隙的基础上涌现出来.

4 电荷转移能隙与最高超导转变温度

铜氧化物超导体的一大谜团在于, 尽管所有铜氧化物都拥有结构相似的 CuO_2 面, 不同体系的最高超导转变温度 $T_{c,\text{max}}$ 还相差悬殊——从 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 的约40 K到 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ 的约135 K^[18]. 什么物理参数决定了这种差异.

4.1 跨家族对比: CTG与 $T_{c,\text{max}}$ 的反相关关系

Ruan等人^[18]通过STM/STS对两个家族共四种母体(或接近母体极限的绝缘态)材料进行了系统的对比研究. 研究选取了氧氯化物家族的单层CCOC和双层 $\text{Ca}_3\text{Cu}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$ (2-layer CCOC), 以及铋系家族的单层 $\text{Bi}_2(\text{Sr},\text{La})_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Bi-2201)和双层 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca},\text{Dy})\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212)^[18].

实验结果表明了以下规律: 在每个家族内部, 双层化合物的CTG均显著小于单层化合物. 具体数据为, CCOC家族中, 单层CCOC的 $\Delta_{\text{CT}} \approx 2.0$ eV, 双层CCOC的 $\Delta_{\text{CT}} \approx 1.4$ eV; Bi系家族中, 单层Bi-2201的 $\Delta_{\text{CT}} \approx 1.5$ eV, 双层Bi-2212的 $\Delta_{\text{CT}} \approx 1.0$ eV^[18]. 图3(a)中具体比较了铋系家族不同层数Bi-2201, Bi-2212, Bi-2223的母体 dI/dV 能谱. 与此同时, 双层化合物的 $T_{c,\text{max}}$ 总是高于单层化合物. 这就初步建立了CTG与 $T_{c,\text{max}}$ 之间的反相关关系: 母体的电荷转移能隙越小, 掺杂后能达到的最高超导转变温度就越高, 这种对应关系在图3(b)显示出来^[18].

4.2 跨层数对比: STEM-EELS揭示的反相关规律

如果说Ruan等人^[18]的STM研究初步建立了CTG- $T_{c,\text{max}}$ 反相关关系, 那么Wang等人^[12]的STEM-EELS工作就将这一结论推广到了更为普遍的层数依赖效应.

在铜氧化物超导体中, 一个广为人知但机制不明的经验规律是, 随着单元格内 CuO_2 层数 n 的增加, $T_{c,\text{max}}$

呈现“钟形曲线”, 在 $n = 3$ 时达到峰值, $n > 3$ 后反而下降^[12]. Wang等人^[12]利用球差校正STEM-EELS, 对铋系家族 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ 从 $n = 1$ 一直到此前从未被研究的 $n = 9$ 进行了系统测量. 研究首次实现了对同一晶体中不同 CuO_2 层的独立层分辨CTG测量, 如图3(c)所示.

结果揭示了一个明显的对应关系: CTG的大小随 n 的变化呈现“倒钟形曲线”—— Δ_{CT} 在 $n = 3$ 时达到最小值, 而 $n < 3$ 或 $n > 3$ 时均增大^[12]. 这与 $T_{c,\text{max}}$ 的钟形曲线形成了完美的反相关关系. 进一步地, 在 $n \geq 3$ 的多层体系中, IP的 Δ_{CT} 始终小于OP的 Δ_{CT} , 但两者随 n 演变的趋势完全一致, 如图3(d)所示^[12].

4.3 物理机制: 超交换相互作用与“适中关联强度”最优原则

掺杂莫特绝缘体的超交换配对机制为CTG与 $T_{c,\text{max}}$ 之间的反相关关系提供了自然的物理诠释. 在单带哈伯德模型中, 近邻Cu位点之间的超交换相互作用 J_{eff} 与在位库仑排斥 U 的关系为 $J_{\text{eff}} \propto t^2/U$. 考虑到电荷转移模型中 Δ_{CT} 扮演了有效 U 的角色, 有 $J_{\text{eff}} \propto 1/\Delta_{\text{CT}}$ ^[18]. 因此, 较小的CTG增强了有效的超交换作用, 从而提升了库珀对的配对强度. 考虑到两个铜格点之间氧原子的存在, 图3(d)中, Wang等人^[12]进一步计算了 $J_{\text{eff}} \propto 1/\Delta^3$ 的关系, 并发现 J_{eff} 随 n 的演变呈现出与 $T_{c,\text{max}}$ 基本吻合的钟形趋势, 进一步验证了这一物理图景.

值得强调的是, Δ_{CT} 并非越小越好——这里存在一个“适中最优”的原则. 当 Δ_{CT} 过小时, 系统进入弱关联金属区域, 超交换作用本身趋于消失^[18]. 只有当电子关联强度处于中等水平(Intermediate Correlation)时, 超交换配对机制才最为有效, T_c 达到最高值^[12,18].

以上两项工作^[12,18]显示母体CTG可能是控制铜氧化物 $T_{c,\text{max}}$ 的关键物理量, 其定量的变化关系如图3(b)所示. 这为未来设计更高转变温度的超导材料提供了线索——通过调节 CuO_2 面外的层间结构(如顶角离子的性质和距离)来得到适中的电荷转移能隙^[12,18].

5 超导相中的有序态: 电荷序-向列相-配对密度波

在铜氧化物超导体中, 超导电性并不孤立存在, 而

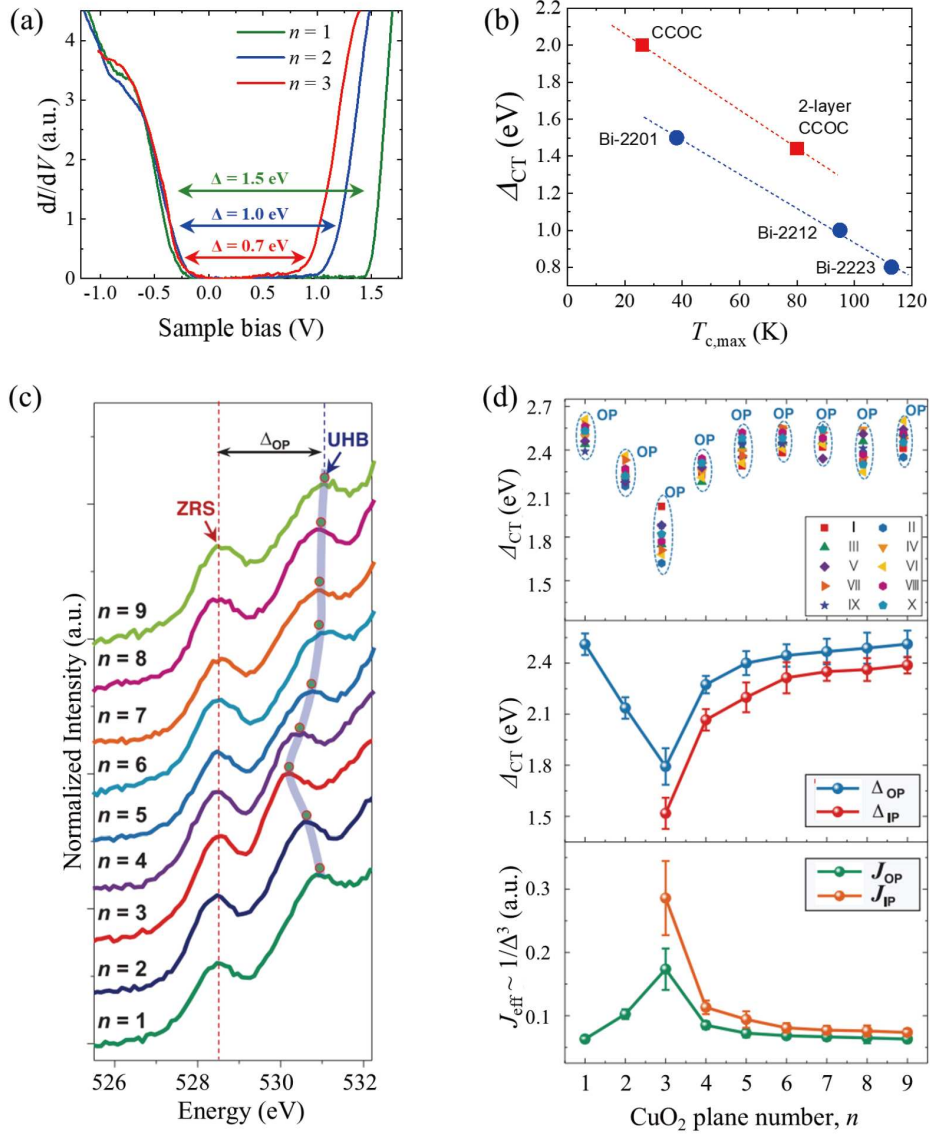


图 3 电荷转移能隙与最高超导转变温度的关联. (a) STM测得铋系家族的单层Bi-2201、双层Bi-2212、三层Bi-2223母体的 dI/dV 能谱; (b) 单层与双层CCOC, 以及铋系家族的电荷转移能隙 Δ_{CT} 与其最高转变 $T_{c,max}$ 的关系; (c) STEM-EELS测得的同一晶体中不同的层数 ($n = 1-9$) 的外层铜氧面的电荷转移能隙 Δ_{CT} ; (d) 实验得到的内层/外层电荷转移能隙, 以及由此计算的超交换相互作用 J_{eff} 随层数 n 演化. (a)和(b)的测量温度为 77 K, (c)和(d)的测量温度为 300 K (图片来自文献[12,18])

Figure 3 Correlation between the charge transfer gap and the maximum superconducting transition temperature $T_{c,max}$. (a) STM-measured dI/dV spectra of the parent compounds of single-layer Bi-2201, double-layer Bi-2212, and triple-layer Bi-2223; (b) relationship between the charge-transfer gap Δ_{CT} and the maximum transition temperature $T_{c,max}$ for single- and double-layer CCOC and the Bi-based cuprate family; (c) STEM-EELS measured charge transfer gaps Δ_{CT} of the outer CuO_2 planes with different layer numbers ($n = 1-9$) in the same crystal; (d) evolution of the experimentally obtained inner-/outer-layer charge transfer gaps and the corresponding calculated super-exchange interaction J_{eff} as a function of layer number n . The measurements in (a) and (b) were performed at 77 K, while those in (c) and (d) were performed at 300 K (all images are reproduced from refs. [12,18]).

是与多种对称性破缺态相互交织. 电荷序、配对密度波和向列相的发现与表征, 是近年来铜氧化物研究最活跃的前沿之一.

5.1 欠掺杂Bi-2212中配对密度波的观测

理论上, 配对密度波是指库珀对密度在空间上呈现周期性调制的一种奇异超导体. 配对密度波的存在

可以自然地解释电荷序的形成——因为配对密度的调制必然伴随电荷密度以二倍波矢的调制^[19]。然而, 在单粒子隧道谱中直接观测配对密度波一直面临巨大的实验挑战。

Ruan等人^[11]选择了欠掺杂的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($T_c \approx 10$ K)作为研究对象。在这种低掺杂浓度下, 超导能隙(Δ_0)与赝能隙(Δ_{PS})在能量尺度上区分明显, 便于单独识别超导特征, 其典型的电子态空间分布及 dI/dV 能谱如图4(a)和(b)所示。作者提出了一个有效的实验分析方法: 虽然超导能隙大小可能不随空间周期性变化, 但是超导相干峰的强度和能隙深度是反映局部超导强度的灵敏指标^[11]。

通过对 dI/dV 谱取负二阶导数来表征超导相干峰强度, 并结合能隙深度的空间分布, Ruan等人^[11]观测到相干峰强度和能隙深度均呈现出明显的周期性棋盘格图案, 显示出约为 $4a_0$ 的空间调制, 如图4(b)和(c)所示。这一结果证实了库珀对密度在空间上的周期性调制, 即配对密度波的存在。傅里叶分析表明, 配对密度波的调制波矢 $Q_{\text{PDW}} \approx 0.28(2\pi/a_0)$, 与电荷序的波矢 Q_{CO} 在实验误差范围内是一致的^[11]。

进一步的互相关分析揭示了配对密度波与电荷序在空间分布上呈正相关——即电荷聚集的地方, 超导相干性也最强^[11]。这一发现与“配对密度波诱导电荷序”的理论预言相吻合。与此同时, 超导能隙的大小 Δ_0 并未表现出明显的周期性调制^[11], 说明配对密度波主要调制的是配对的振幅(即有多少电子形成了库珀对), 而非配对的能量尺度。

5.2 过掺杂Bi-2201中电荷序与配对密度波的演化

Li等人^[20]对四个不同空穴浓度的Bi-2201样本进行了系统研究: $p = 0.16$ (最佳掺杂, $T_c = 32.5$ K)、 $p = 0.19$ 和 0.21 (过掺杂超导态)以及 $p = 0.23$ (高度过掺杂非超导态)^[20]。实验揭示了一个清晰的演化脉络。在最佳掺杂样本中, 观测到沿Cu–O键方向的长程棋盘格电荷序, 周期 $\lambda_{\text{CO}} \approx 4.8a_0$ ^[20]。随着进入过掺杂区域, 这种长程有序性逐渐减弱, 演变为由稀疏且无序的“电荷团簇(Charge Puddles)”组成的短程玻璃态模式, 团簇间的平均距离随掺杂增加而增大^[20]。重要的是, 如图4(d)所示, 每个电荷团簇内部仍保留着单向的类条纹结构, 表现出明显的向列性, 即局部层面上 C_4 旋转对称性被破坏为 C_2 ^[20]。

在所有超导样本($p = 0.16$ – 0.21)中, 通过超导相干

峰强度和能隙深度的分析均可确认配对密度波的存在。配对密度波与电荷序在空间上保持高度正相关: 超导强度在电荷团簇处达到最大值^[20]。这种正相关性与Ruan等人^[11]在欠掺杂端的发现一致, 表明电荷序与配对密度波的协同关系贯穿了整个超导区域。

当系统进入高度过掺杂非超导态($p = 0.23$)时, 发生了显著的转变: 原本基于Cu–O键方向的电荷团簇和向列性结构完全消失, 取而代之的是一种沿Cu–Cu方向、周期为 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 的新型短程电荷序。这种电荷序在实空间图4(e)与动量空间图4(f)中均清晰可见^[20]。这种新序的出现与超导电性的消失同步发生, 暗示两者之间存在可能的关联。

5.3 多种有序态的统一图景

综合欠掺杂^[11]和过掺杂^[20]的实验结果, 可将超导相中各类有序态之间的对应关系归纳如表1所示, 并据此提出一个刻画多种有序态共存与演化的统一物理图像。

(1) 电荷序与配对密度波在整个超导相区内共同存在并协同演化。它们在空间上正相关的特征, 暗示两者不是偶然的共存, 而是具有共同的物理起源^[11,20]。

(2) 从欠掺杂到最佳掺杂再到过掺杂, 电荷序经历了从长程有序到短程玻璃态的退化过程^[20], 而配对密度波始终追随电荷序的空间分布。

(3) 电荷团簇内部的向列性始终伴随着电荷序和配对密度波而存在, 体现了其鲁棒性和普适性^[20]。

(4) 强过掺杂端新型 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 电荷序的出现, 标志着电子关联效应的本质变化, 可能基于完全不同的形成机制^[20]。

6 长程相干性的建立与终止

超导电性的实现需要两个条件: 库珀对的形成(配对)和库珀对之间的长程相位相干。在传统BCS超导体中, 配对与相位相干几乎同时发生。然而, 铜氧化物作为掺杂的莫特绝缘体, 其超流密度较低, 极易受到相位波动的影响。本节分别讨论欠掺杂端配对-相干分离和过掺杂端超导终止的可能微观机制。

6.1 欠掺杂端: 从局部配对到全局相干

Ye等人^[7]对欠掺杂Bi-2201三个关键掺杂浓度的

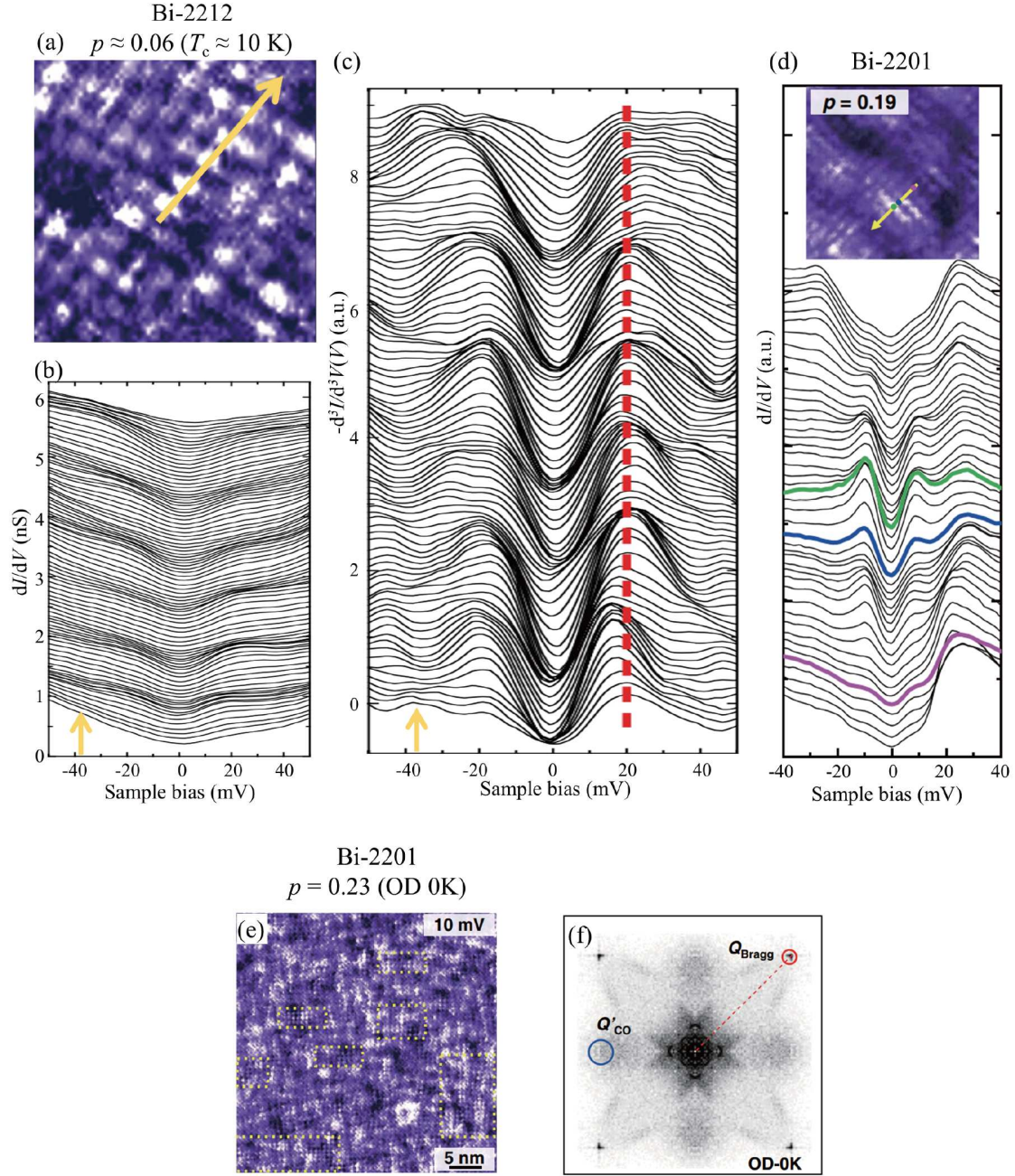


图 4 超导相中的交织序. (a) 欠掺杂Bi-2212 ($p \approx 0.06$, $T_c \approx 10$ K)中, 典型的隧穿电流图(偏压 $V = 30$ mV); (b) 沿(a)中黄线提取出的 dI/dV 谱分布: 超导相干峰的能隙深度呈现清晰的空间振荡, 周期约为 $4a_0$; (c) 对(b)中的 dI/dV 谱取负二阶导数得到的超导相干峰的锐利程度: 超导相干峰的强度也展现出 $\sim 4a_0$ 的空间振荡; (d) 在过掺杂Bi-2201 ($p \approx 0.19$, $T_c \approx 24$ K)中, 观察到的电荷团簇内部的向列性及其对配对密度的调制; (e), (f) 在过掺杂且不超导Bi-2201 ($p \approx 0.23$, $T_c \approx 0$ K)中, 观测到的 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 型短程电荷序及其对应的傅里叶谱. 测量温度均为5 K(图片来自文献[11,20])

Figure 4 Intertwined orders in the superconducting phase. (a) Typical tunneling-current map in underdoped Bi-2212 ($p \approx 0.06$, $T_c \approx 10$ K) measured at $V = 30$ mV; (b) spatial evolution of dI/dV spectra extracted along the yellow line in (a), showing clear spatial oscillations in the gap depth of the superconducting coherence peaks with a period of $\sim 4a_0$; (c) sharpness of the superconducting coherence peaks obtained from the negative second derivative of the dI/dV spectra in (b), also exhibiting $\sim 4a_0$ spatial oscillations; (d) nematocities inside charge clusters and its modulation of the pair density observed in overdoped Bi-2201 ($p \approx 0.19$, $T_c \approx 24$ K); (e), (f) observed $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ short-range charge order and the corresponding Fourier spectrum in overdoped non-superconducting Bi-2201 ($p \approx 0.23$, $T_c \approx 0$ K). All measurements were performed at 5 K (all images are reproduced from refs. [11,20]).

表 1 不同掺杂区间电荷序/配对密度波特征对比**Table 1** Comparison of charge order and pair density wave characteristics across different doping regimes

掺杂区间	代表体系	电荷序特征	配对密度波	向列性	引用
轻掺杂绝缘态	Bi-2201, $p = 0.07$	静态棋盘格, $\sim 4a_0$	—	—	[13]
欠掺杂超导	Bi-2212, $p = 0.06$	棋盘格, $\sim 3.6a_0$	有, $Q = Q_{CO}$, 正相关	—	[11]
最佳掺杂	Bi-2201, $p = 0.16$	长程棋盘格, $\sim 4.8a_0$	有, 正相关	有	[20]
过掺杂超导	Bi-2201, $p = 0.19, 0.21$	短程玻璃态团簇	有, 正相关	有	[20]
强过掺杂非超导	Bi-2201, $p = 0.23$	$\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 新型短程序沿 Cu-Cu 方向	无	消失	[20]

研究, 为“配对早于相干”假说提供了微观证据.

在 $p = 0.08$ 的绝缘样本中, 图5(a)展示的STM图像揭示了明显的电子相分离: 样品中同时存在不导电的“莫特暗区”和具有棋盘格有序的“亮岛”^[7]. 令人惊讶的是, 在这些宏观绝缘态的亮岛上, STS探测到了约 10 meV 的能隙和清晰的相干峰, 如图5(b)中红色 dI/dV 能谱, 其电子谱特征与超导样本中的超导能隙几乎完全一致^[7]. 更为确凿的证据来自QPI分析: 在 $p = 0.08$ 绝缘样本的棋盘格区域, 发现了符合 d 波配对对称性的 Bogoliubov 准粒子干涉模式^[7]. 这一观测证明即便在宏观表现为绝缘体的样品中, 局部已经形成了具有 d 波对称性的库珀对.

随着掺杂增加到 $p = 0.11$ ($T_c = 10$ K), 棋盘格岛屿在空间上的覆盖比例逐渐增大, 其能谱也显示出更强的超导性质, 如图5(c)和(d)所示^[7]. 图5(e)和(f)中的示意图描绘了Ye等人^[7]提出的物理图景: 当具有局部配对的岛屿相互连接且超过某个空间占比阈值时, 岛屿之间通过约瑟夫森耦合建立长程相位相干, 系统从绝缘体转变为全局超导体. 定量分析表明, 每个棋盘格单元(Plaquette)平均包含约2个空穴^[7], 这种棋盘格有序结构很可能是局部配对的基元.

这一发现表明在欠掺杂区域, 超导转变不是由配对强度决定的, 而是由相位刚度控制的. T_c 不等于配对温度 T_{pair} , 而是由相位相干建立的温度决定. 这解释了为何在欠掺杂端 T_c 远低于由能隙大小推断的配对温标.

6.2 过掺杂端: 正常流体的涌现与超导穹顶终止

在铜氧化物相图的另一端, 随着掺杂浓度增加超过最佳值, T_c 逐渐下降直至超导消失. 传统观点认为这是由于超导能隙关闭. 然而, 一系列实验表明, 过掺杂端的超导消失伴随着超流密度的异常减小^[4], 且超导

能隙并未完全关闭^[21].

通过对过掺杂Bi-2201系统的QPI研究, Ye等人^[8]发现了一个关键现象: 当系统进入过掺杂区域时, 即使在零偏压(费米能级处), 也会涌现出一种如图6(a)所示的独特的弧状QPI波矢^[8]. 这种零偏压QPI信号的强度随掺杂浓度增加而增强, 且与 T_c 的下降成反比关系^[8].

深入分析表明, 这种零偏压QPI信号的能带色散与描述 d 波超导的八重态模型不符, 但与无能隙正常载流子的散射干涉行为一致^[8]. 图6(b)显示了这种QPI强度随动量和温度的变化关系, 清晰地显示出这些无能隙准粒子主要分布在费米面的反节点(Antinode)附近, 且其强度在 T_c 以下和以上几乎不随温度变化^[8]. 这排除了热激发的解释, 证明它们是存在于绝对零度超导基态中的“正常流体”——一部分不参与超导凝聚的电子.

Ye等人^[8]提出了如下微观机制, 如图6(c)和(d)所示: 在过掺杂区域, 费米面的反节点附近存在平坦能带(范霍夫奇点), 杂质散射在这些平带之间引起强烈的反节点之间的拆对散射(Pair-breaking Scattering). 当散射率 $\hbar/\tau$ 大于局域超导能隙 Δ_{SC} 时, 就会在超导基态中诱导出有限的态密度, 产生不参与超导凝聚的正常流体^[8]. 这部分正常流体与超导凝聚体共存, 直接导致超流密度的减小, 从而降低了相位刚度, 最终导致过掺杂区域超导电性的抑制和消失. 聚类分析进一步证实, 这种正常流体存在于样品的所有区域, 而非仅来源于纳米尺度的非超导区域^[8], 排除了纯粹的空间不均匀性解释.

6.3 配对温度与相干温度: 相图两端的对称性

综合欠掺杂端^[7]和过掺杂端^[8]的研究结果, 可以看出铜氧化物超导穹顶形状的物理起源在两端有着近乎对称但不同的主导机制.

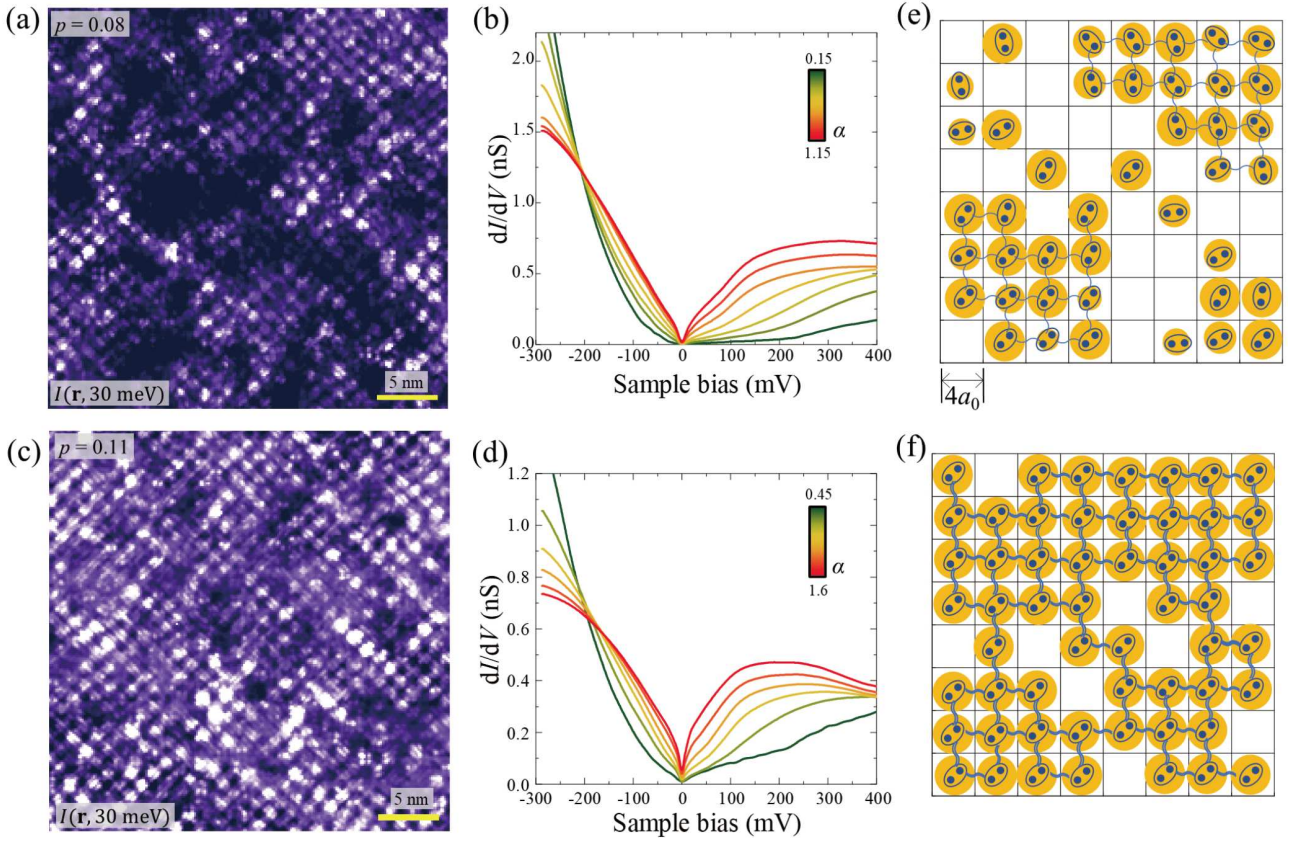


图 5 超导相位相干性的建立. (a), (b) 欠掺杂($p = 0.08$)Bi-2201的绝缘样品中, 局域态密度空间分布及其随局域掺杂环境变化的 dI/dV 谱演化. 样品同时呈现不导电的“莫特暗区”和具有棋盘格有序的“亮岛”. 在亮岛处的 dI/dV 谱已出现清晰的超导相干峰(红色能谱). (c), (d) 超导样品 $p = 0.11$ ($T_c = 10$ K)中的局域态密度分布及其 dI/dV 谱演化. 随掺杂增加, 棋盘格电荷序在空间中的覆盖比例逐步增大, dI/dV 谱中出现增强的零能态密度. (e) 在绝缘相中, 弱连接的棋盘格岛屿上可存在短程相位相关的局部配对, 但尚未建立长程相位相干性; (f) 当棋盘格岛屿的覆盖度(或连通性)超过阈值后, 体系逐步建立长程相位相干性并形成全局超导态. 测量温度均为5 K (图片来自文献[7])

Figure 5 Establishment of the superconducting phase coherence. (a), (b) Spatial distribution of the local density of states and the evolution of dI/dV spectra with local doping environment in insulating underdoped Bi-2201 ($p = 0.08$). The sample simultaneously exhibits nonconducting “Mott-dark regions” and checkerboard-ordered “bright islands”. Clear superconducting coherence peaks already emerge in the dI/dV spectra measured on the bright islands (red spectra). (c), (d) Spatial distribution of the local density of states and the corresponding evolution of dI/dV spectra in superconducting Bi-2201 with $p = 0.11$ ($T_c = 10$ K). With increasing doping, the spatial coverage of checkerboard charge order gradually increases, accompanied by enhanced zero-energy density of states in the dI/dV spectra. (e) Locally paired states with short-range phase correlation may exist on weakly connected checkerboard islands in the insulating phase, while long-range phase coherence has not yet been established; (f) when the coverage (or connectivity) of checkerboard islands exceeds a threshold, long-range phase coherence gradually develops, leading to a globally superconducting state. All measurements were performed at 5 K (all images are reproduced from ref. [7]).

在欠掺杂端, 配对温度 T_{pair} 远高于 T_c , 限制 T_c 的因素是相位相干性的建立——当载流子密度足够高、使具有局部配对的岛屿连通并建立约瑟夫森耦合后, 全局超导才得以实现^[7]. 在过掺杂端, 配对本身仍然存在, 但无序诱导的反节点拆对散射产生了基态正常流体, 削弱了超流密度和相位刚度^[8]. 有趣的是, 两端的 T_c 都受到相位刚度的控制, 而非配对强度本身——只是导致相位刚度不足的原因不同.

7 讨论: 实验揭示的物理图像

综合以上各节的实验发现, 我们可以尝试构建铜氧化物高温超导体相图演化的整体图像.

7.1 CTG控制配对尺度

母体电荷转移能隙 Δ_{CT} 是决定铜氧化物超导配对强度的关键参数之一. 通过超交换相互作用 J_{eff} , Δ_{CT} 控

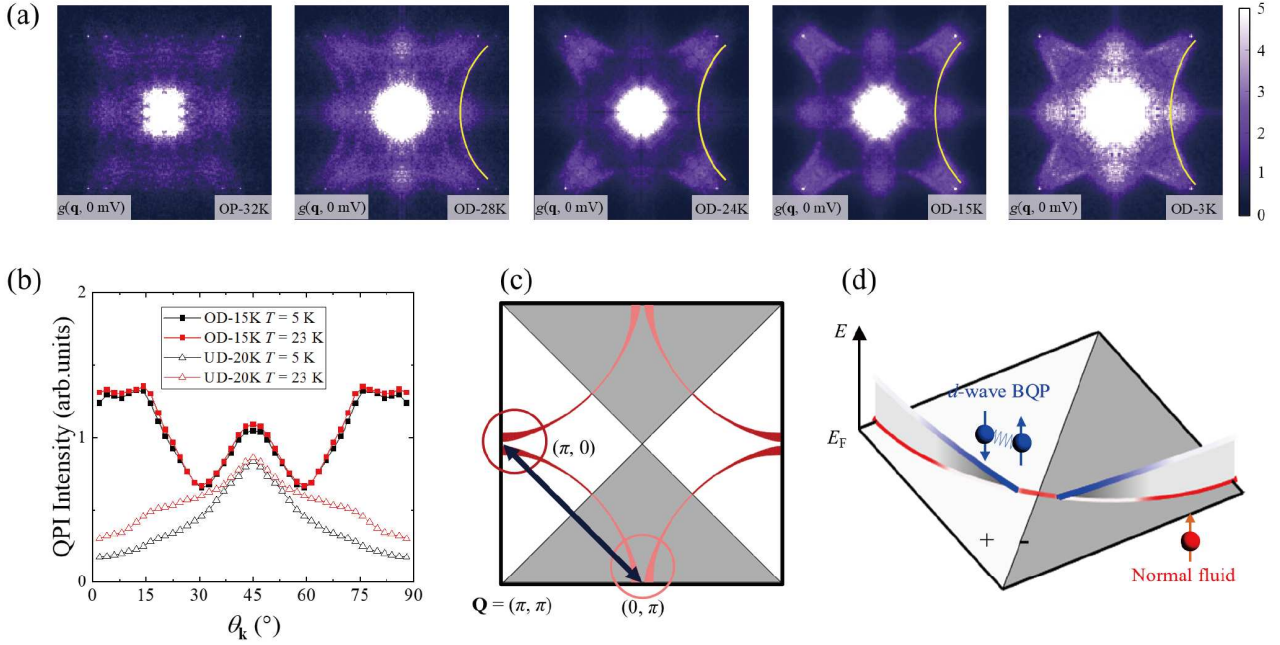


图 6 超导相位相干性的终止. (a) 过掺杂区域中, 零偏压附近涌现出的弧状QPI波矢; (b) QPI强度随温度和动量的演化; (c), (d) 微观机制示意图: 反节点间的拆对散射随掺杂浓度增大而增强并破坏库珀对, 使反节点附近出现正常流体成分, 而节点附近仍保留 d -wave超导准粒子. (a)的测量温度为5 K(图片来自文献[8])

Figure 6 Termination of the superconducting phase coherence. (a) Arc-like QPI wave vectors emerging near zero bias in the overdoped regime; (b) evolution of QPI intensity with temperature and momentum; (c), (d) schematic illustration of the microscopic mechanism: pair-breaking scattering between antinodes becomes stronger with increasing doping and destroys Cooper pairs, leading to the emergence of normal-fluid components near the antinodes, while d -wave superconducting quasiparticles remain near the nodes. The measurements in (a) were performed at 5 K (all images are reproduced from ref. [8]).

制了库珀对的结合能和最大转变温度 $T_{c,\max}$ ^[12,18]. 这一结论在跨家族(氧氯化物与铋系)^[18]和跨层数($n = 1-9$)^[12]两个维度上都得到了验证. 从材料设计角度出发, 通过调节 CuO_2 面外的晶体场环境(如顶角离子类型、层间距离), 可以系统地调控 Δ_{CT} , 进而优化超导性能^[12,18].

7.2 多种有序态的存在

电荷序与配对密度波在空间上正相关的实验事实^[11,20], 表明两者并非竞争序, 而是同一物理过程的不同表现. 一种自洽的图景是, 在强关联电子体系中, 载流子在局部自发地形成棋盘格状的配对岛屿(如Ye等人^[7]在绝缘态中直接观测到的那样). 这种以棋盘格单元($\sim 4a_0 \times 4a_0$)为基元的局部配对, 天然地诱导了电荷密度的调制, 并产生了配对密度的周期性调制^[11]. 随着掺杂进入过掺杂区域, 强关联效应减弱, 配对岛屿分散且退化为短程玻璃态团簇, 但只要超导存在, 配对

密度波与电荷序的共生关系就得以维持^[20]. 值得注意的是, 配对密度波与电荷序的关系仍存在一定争议. Hamidian等人^[22]和Edkins等人^[23]在Bi-2212体系中报道了与电荷序同周期($\sim 4a_0$)及其二倍周期($\sim 8a_0$)^[24]的配对密度波信号, 这为探讨配对密度波在高温超导中的可能作用提供了新的思路, 例如其是否可能与超导母态相关^[25]. 然而, 这些结论的可靠性及其在不同体系中的普适性仍有待进一步研究验证.

7.3 过掺杂区域超导态的消失

过掺杂端超导穹顶的终止并非由配对能隙的关闭驱动, 而是由无序诱导的反节点拆对散射主导, 并最终导致正常流体的涌现^[8]. 在单层Bi-2201中, 反节点处的平坦能带(范霍夫奇点)对杂质散射特别敏感, 使得拆对散射效应在过掺杂端变得不可忽略^[8]. 这一机制可以统一解释此前由多种实验技术观测到的超流密度缺失、比热线性余项以及穿透深度异常等现象.

8 挑战与展望

尽管上述研究取得了系统的进展, 铜氧化物高温超导机理问题的完整理解还面临诸多挑战.

8.1 多探针交叉验证

每种实验技术都存在其固有的局限性. STM/STS 仅探测表面态, 其测量结果能否代表体性质需要通过与体敏感探针的对比来验证. STEM-EELS 虽然能探测体相, 但是其能量分辨率目前仍逊于 STM, 且测量的是沿电子束方向的投影信号. 未来, 将 STM/STS、角分辨光电子能谱、RIXS 和 STEM-EELS 在同一批样品上进行系统的交叉验证, 将极大地增强实验结论的可靠性.

8.2 因果关系的判定

当前关于多种有序态相互关系的研究面临一个根本性问题: 电荷序、配对密度波与超导之间的正相关性^[11,20], 究竟反映了因果关系还是仅是伴生现象^[3,19]. 换言之, 配对密度波是铜氧化物超导的配对机制, 还是超导态形成后的副产品. 回答这一问题可能需要发展时间分辨的探测手段, 以在超快时间尺度上追踪各种序参量的建立和消失过程.

8.3 材料设计路径

CTG 与 $T_{c,max}$ 的反相关关系^[12,18]为提升铜氧化物超导温度提供了一个新线索: 减小电荷转移能隙. 具体途径包括优化面外结构以调控 CuO_2 面的电子关联强度; 寻找新的顶角阴离子以降低 CTG; 利用高压或应变来调控层间距和晶体场. 然而, 实际操作中面临的挑战

在于, 改变 CTG 通常伴随着载流子迁移率、化学稳定性和可掺杂范围的变化, 需要在多个参数之间进行权衡优化.

8.4 可控无序与平坦能带工程

Ye 等人^[8]揭示的反节点拆对散射机制表明, 无序 (杂质散射) 在过掺杂区域对超导电性有显著的抑制作用. 这提出了一个有趣的可能性: 如果能在过掺杂端实现“清洁极限 (Clean Limit)”, 则超导穹顶就可能在高掺杂侧显著扩展. 此外, 能带结构的平坦程度直接影响拆对散射的效率——平坦的能带增强了散射相空间. 未来, 利用薄膜外延或异质结构工程来调节反节点处的能带色散, 可能是一条抑制正常流体、增强超导电性的技术路线.

9 结论

本文聚焦 STM/STS 和 STEM-EELS 技术揭示的若干实验现象, 系统综述了铜氧化物高温超导体从母体莫特绝缘体到过掺杂非超导态的原子尺度电子结构研究进展. 这些发现共同构建了一幅较为完整的物理图景: 铜氧化物的超导配对的驱动力主要源于由 CTG 决定的自旋超交换作用; 配对载流子在空间上形成交错的电荷序与配对密度波调制结构; 超导电性的实现还取决于全局相位相干的建立 (欠掺杂端) 或保持 (过掺杂端), 而这最终由载流子密度、空间连通性和无序散射等因素控制. 未来, 通过多探针交叉验证、时间分辨测量和材料设计优化, 有望进一步深化对铜氧化物乃至整个非常规超导体的理解.

参考文献

- 1 Keimer B, Kivelson S A, Norman M R, et al. From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides. *Nature*, 2015, 518: 179–186
- 2 Scalapino D J. A common thread: The pairing interaction for unconventional superconductors. *Rev Mod Phys*, 2012, 84: 1383–1417
- 3 Fradkin E, Kivelson S A, Tranquada J M. Colloquium: Theory of intertwined orders in high temperature superconductors. *Rev Mod Phys*, 2015, 87: 457–482
- 4 Božović I, He X, Wu J, et al. Dependence of the critical temperature in overdoped copper oxides on superfluid density. *Nature*, 2016, 536: 309–311
- 5 Fischer Ø, Kugler M, Maggio-Aprile I, et al. Scanning tunneling spectroscopy of high-temperature superconductors. *Rev Mod Phys*, 2007, 79: 353–419
- 6 Ye C, Cai P, Yu R, et al. Visualizing the atomic-scale electronic structure of the $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ Mott insulator. *Nat Commun*, 2013, 4: 1365

- 7 Ye S, Zou C, Yan H, et al. The emergence of global phase coherence from local pairing in underdoped cuprates. *Nat Phys*, 2023, 19: 1301–1307
- 8 Ye S, Xu M, Yan H, et al. Emergent normal fluid in the superconducting ground state of overdoped cuprates. *Nat Commun*, 2024, 15: 4939
- 9 Hoffman J E, McElroy K, Lee D H, et al. Imaging quasiparticle interference in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Science*, 2002, 297: 1148–1151
- 10 Hanaguri T, Kohsaka Y, Davis J C, et al. Quasiparticle interference and superconducting gap in $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. *Nat Phys*, 2007, 3: 865–871
- 11 Ruan W, Li X, Hu C, et al. Visualization of the periodic modulation of Cooper pairing in a cuprate superconductor. *Nat Phys*, 2018, 14: 1178–1182
- 12 Wang Z, Zou C, Lin C, et al. Correlating the charge-transfer gap to the maximum transition temperature in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4\delta}$. *Science*, 2023, 381: 227–231
- 13 Cai P, Ruan W, Peng Y, et al. Visualizing the evolution from the Mott insulator to a charge-ordered insulator in lightly doped cuprates. *Nat Phys*, 2016, 12: 1047–1051
- 14 Hanaguri T, Lupien C, Kohsaka Y, et al. A “checkerboard” electronic crystal state in lightly hole-doped $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. *Nature*, 2004, 430: 1001–1005
- 15 Kohsaka Y, Taylor C, Wahl P, et al. How Cooper pairs vanish approaching the Mott insulator in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Nature*, 2008, 454: 1072–1078
- 16 da Silva Neto E H, Aynajian P, Frano A, et al. Ubiquitous interplay between charge ordering and high-temperature superconductivity in cuprates. *Science*, 2014, 343: 393–396
- 17 Comin R, Frano A, Yee M M, et al. Charge order driven by Fermi-arc instability in $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$. *Science*, 2014, 343: 390–392
- 18 Ruan W, Hu C, Zhao J, et al. Relationship between the parent charge transfer gap and maximum transition temperature in cuprates. *Sci Bull*, 2016, 61: 1826–1832
- 19 Agterberg D F, Davis J C S, Edkins S D, et al. The physics of pair-density waves: Cuprate superconductors and beyond. *Annu Rev Condens Matter Phys*, 2020, 11: 231–270
- 20 Li X, Zou C, Ding Y, et al. Evolution of charge and pair density modulations in overdoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$. *Phys Rev X*, 2021, 11: 011007
- 21 Tromp W O, Benschop T, Ge J F, et al. Puddle formation and persistent gaps across the non-mean-field breakdown of superconductivity in overdoped $(\text{Pb,Bi})_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$. *Nat Mater*, 2023, 22: 703–709
- 22 Hamidian M H, Edkins S D, Joo S H, et al. Detection of a Cooper-pair density wave in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$. *Nature*, 2016, 532: 343–347
- 23 Edkins S D, Kostin A, Fujita K, et al. Magnetic field-induced pair density wave state in the cuprate vortex halo. *Science*, 2019, 364: 976–980
- 24 Du Z, Li H, Joo S H, et al. Imaging the energy gap modulations of the cuprate pair-density-wave state. *Nature*, 2020, 580: 65–70
- 25 Lee P A. Amperean pairing and the pseudogap phase of cuprate superconductors. *Phys Rev X*, 2014, 4: 031017

Atomic-scale electronic structure of the cuprate high-temperature superconductors

YAO ZhiHeng, DONG ZeHao & WANG YaYu*

State Key Laboratory of Low Dimensional Quantum Physics, Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China

**Corresponding author (email: yayuwang@tsinghua.edu.cn)*

The microscopic mechanism of high-temperature superconductivity in cuprates remains one of the most important unsolved problems in condensed-matter physics. As prototypical doped Mott insulators, cuprates host superconductivity that emerges from a strongly correlated electron system. Their phase diagram encompasses a rich set of quantum states, including antiferromagnetic insulator, pseudogap, charge and spin order, d -wave superconductivity, and the strange metal. In recent years, real-space experimental probes—most notably scanning tunneling microscopy/spectroscopy, and scanning transmission electron microscopy combined with electron energy-loss spectroscopy—have enabled a series of advances in resolving the atomic-scale electronic structure of cuprate superconductors. Focusing on results obtained with these approaches, this review summarizes key electronic-structure information along the evolution from the parent Mott insulator to the superconducting state with doping, including: (1) direct measurements of the charge-transfer gap in the parent compounds; (2) the anticorrelation between charge transfer gap and the maximum superconducting transition temperature $T_{c,\max}$ of different systems; (3) the doping evolution of charge order and the pair-density wave order; (4) the development from local pairing to long-range phase coherence in the underdoped regime; (5) the emergence of normal carriers and the termination of superconductivity in the overdoped regime. Finally, we discuss a unified physical picture suggested by these findings and outline future directions and remaining challenges.

cuprate superconductors, Mott insulator, charge transfer gap, charge order, quasiparticle interference, scanning tunneling microscopy, scanning transmission electron microscopy

PACS: 74.25.-q, 74.62.-c, 74.72.-h, 07.79.Cz, 68.37.Lp

doi: [10.1360/SSPMA-2026-0217](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2026-0217)