

# 高温超导体的光电子谱研究

Photoemission Studies  
of High-Temperature  
Superconductors

Cambridge University press

David W.Lynch和Clifford G.Olson 编  
上海应用物理研究中心 译



上海科学技术文献出版社

# 高温超导体的光电子谱研究

## **Photoemission Studies of High-Temperature Superconductors**

Cambridge University Press

David W. Lynch & Clifford G. Olson

上海应用物理研究中心 译

上海科学技术文献出版社

## 图书在版编目 (CIP) 数据

高温超导体的光电子谱研究/(美)林奇、奥尔森著;上海应用物理研究中心译. —上海:上海科学技术文献出版社,2002.7

ISBN 7-5439-1976-1

I. 高... II. ①科... ②上... III. ①铜-氧化物-超导体-光谱-研究②铜-氧化物-超导体-电子谱-研究 IV. TM26

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 030851 号

责任编辑:蔡振敏

封面设计:石亦义

### 高温超导体的光电子谱研究

**Photoemission Studies of High-Temperature Superconductors**

Cambridge University Press

David W. Lynch & Clifford G. Olson

上海应用物理研究中心 译

\*

上海科学技术文献出版社出版发行

(上海市武康路2号 邮政编码200031)

全国新华书店经销

江苏常熟人民印刷厂印刷

\*

开本 787×1092 1/16 印张 27.5 字数 463 000

2002年7月第1版 2002年7月第1次印刷

印数: 1-3 100

ISBN 7-5439-1976-1/O·129

定价: 48.00 元

## 原书内容提要

本书从理论与实验两个方面,描述用于研究铜氧化物(“高温”)超导体的光电电子谱技术的现状,一并讲述由这些测量得到的结果。

所描述的技术包括价电子的角分辨光电子谱,芯能级(XPS),还有诸如共振光发射之类的几种衍生技术。着重讲述的是解释这些谱所遇到的难点,以及在制备样品的优质表面和提高测量分辨率方面的问题。与得自其他实验技术的结果作了一些对照。作者还略述了这些技术将来可以预期的发展。

对高温超导体感兴趣的物理、化学和材料科学的研究生与科研工作者,将会对本书有莫大的兴趣。

## 中文版序言

本书英文版的写作大部分完成于 1996 年底,它综合了两方面内容,包括在此以前根据光电子谱所获得的有关铜氧化物电子结构知识的专题论文,以及对铜氧化物研究很有帮助的有关光发射理论和实验技术的描述。当然,自那以后又开展了大量的工作,尤其如英文版的一些章节中所描述的,涉及到费米能级附近电子态角分辨研究的那些工作。与其他一些章节一样,这些理论和实验章节是相互关联的。

在过去几年里,品质极为改善的更常用的铜氧化物单晶样品已易于获得,还生长了许多其他的铜氧化物单晶。对于掺杂,以及电子态结构(由角分辨光发射谱测定)与单位原胞内的铜氧面数目的依赖关系也作了系统研究。更重要的是广泛采用了多通道探测的高分辨 Scienta 电子能量分析器(见英文版本第 144 页),可在一天内采得一千多条角分辨谱。这些分析器改进了波矢分辨率,已被证明比动能分辨率的改进更为重要。通过宽光谱区光子能量的应用,可对电子偶极矩阵元的影响作出评估。研究小组之间依然存在大量的争论,不过争论的焦点已不再集中于哪些谱是“正确”的,而更多的是集中于对谱的解释。采用较好的晶体,不同小组获得的数据几乎总能吻合。一些其他技术,尤其是红外和隧道光谱技术,产生了更多和更好的测量结果,而尽管有了这方面全新的信息,对于超导现象的起源,我们手边依然缺少可被广泛接受的模型。声子、自旋涨落和“条纹”涨落在铜氧化物超导性中所起的作用将被继续探索。自 1996 年以来,铜氧化物费米能级附近电子态的角分辨光电子谱的实验已取得了许多进步,已被 A. Damascelli, Z.-X. Shen, Z. Hussain 作了彻底的评论性总结,将发表在 2002 年的《现代物理评论》(Reviews of Modern Physics)上。人们已作出了巨大的努力,通过光电子谱的应用来增进对铜氧化物电子结构的理解,在此过程中,对光发射过程本身有了更多的认识,也学会了对高度关联体系的光电子谱作出解释,不过,我们仍需知道得更多!

其他过渡金属氧化物也呈现出非寻常的性质,如一些锰化物的巨磁电阻和化学量为  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  的非寻常(但不是高温)超导电性。已对这些材

料的多种光发射谱作了研究。有关锰化物研究的一篇近期的总结可在 Y. D. Chuang, A. D. Gromko, D. S. Dessau, T. Kimura, Y. Tokura 的论文中找到, (Science, 292, 1509, (2001))。由 A. Damascelli, D. H. Lu, K. M. Shen, N. Pl Armitage, F. Ronning, D. L. Feng, C. Kim, 沈致勋, T. Kimura, Y. Tokura, Z. Q. Mao, Y. Maeno 撰写的一篇最新的论文解决了关于  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  电子结构的争论, (Phys. Rev. Lett. 85, 5194(2000))。许多有用的评论性文章发表在 Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, volume 117 - 118(2001)。最后, 自 2000 年以来, 发现  $\text{MnB}_2$  的超导性温度可达 39K, 并在过去 10 个月中, 采用光电子谱对其电子结构的研究已见报道。

关于铜的光发射研究还在继续, 包括改进其能带图 (V. N. Strocov, R. Claessen, G. Nicolay, S. Hufner, A. Kimura, A. Haasawa, S. Shin, A. Kakizaki, H. I. Starnbery, P. O. Nilsson, and P. Blaha, Phys. Rev. B63, 205108(2001)), 这更能显示出这种金属的自能效应, 即“晶体光电子谱中的氢原子效应”。对铜原子中的这些效应的计算也作了改进。(A. Marini, G. Onida, and R. Del Sole, Phys. Rev. B64, 195125(2001))。

所以, 我希望本书将给从事氧化物和其它高相关联材料的光电子谱研究的读者提供一个很好的入门文献背景。

我还要感谢我的朋友和我以前的研究生陈良尧教授, 他促使了本书的翻译, 并把它带给大家。

D. W. 林奇  
艾姆斯, 依阿华  
2002 年 1 月 17 日

## 前 言

有几个理由要写这本书。对于提供铜氧化物电子结构的信息来说,光电子谱是一项更富有产出的技术,而就至今为止有关铜氧化物研究所获得的信息作一番全面的考察,便是写这本书的理由之一。因此,本书可被当作为一种研究评论,但在快速变更的领域中,这样的评论马上就变得过时了。另一理由是(即使以有限的自然)为踏入光电子谱研究领域的人们提供一本教科书。这方面的书应该在较长时间内会有用。我们已对讨论作了限制,即只讨论对铜氧化物进行研究的光发射谱技术,而不包括其他光电子谱的应用,但实际上被忽略的部分并不很多。最后,我们希望来自非光电子谱领域的有经验的理论和实验科学家会了解一些光发射谱实验的困难以及数据解释中的问题。光发射谱数据已被广泛地引用,对于未来使用这些数据的人们,我们希望能使他们对这些现象和实验困难有较好的了解。在过去几年中,对复杂氧化物,如锰氧化物,镍氧化物和钇氧化物诸多很活跃的研究也常采用了光电子谱方法。我们希望对这些材料而不是对铜氧化物感兴趣的那些人也能从本书中发现许多有价值的东西。

本书写作的程度是这样的,一位已学过一年固体物理导论课程,如 Ashcroft 和 Mermin, 或 Kittel 教科书的物理系研究生,将对于本书中的大多数内容无多大障碍。第三章含有二次量子化的符号,但使用这些符号的章节不过是给出了这种处理的轮廓,而不指望让读者来从事多体物理的计算。在其他如材料和化学领域的人们来阅读这本书也不会觉得太难。众多的参考引文会把读者带进光电子谱的理论和实验研究文献中去。在铜氧化物光电子谱研究的实践家们中间存有一些分歧。虽然早期一定是对质量很差的样品作了许多测量,但更近期对单晶测量的数据也存在不一致,对数据的解释也有不一致。这种分歧常可用进一步的测量来解决。

至今还不存在可被广泛接受的铜氧化物超导理论,甚至还无对其正常态电子结构的描述。然而,光电子谱数据经常被用来与计算作比较。我们已对几种计算谱作了比较,但不试图对大量的理论文献作彻底的覆盖。我们没有全部引用那些以一种特殊函数对一种模型的铜氧化作计算

的理论工作。如这样做的话,将显著增加篇幅量。而一旦对铜氧化物电子结构最终的描述到手,其中的一些理论工作将会很快过时,但现在要选出那些会过时的工作看来还为时过早。

许多书的前言都议论到是如何难于止笔。就目前情况而言,如人们能摆脱图书馆一段日子并在打开邮件时留心一下其中的内容,要做到这一点是不难的。作为这一学科的研究成果,除了会议论文外,本书相当彻底地把到 1996 年为止的文献都包括在内。1997 年上半年出现在 *Physical Review*, *Physical Review Letters*, 和 *Physica C* 中大多数合适的文献也已在本书中被引用,但其他杂志中的文献则不包括在内。

符号总是个难题。对于大多数的物理量来说,我们已使用了一般都能被接受的符号。所付出的代价是不同的物理量会有相同的符号。例如, $\alpha$  被用作为吸收系数、精细结构常数,以及被作为描述 X 光吸收边的一个临界指数。然而,这些符号从来不会一起出现在本书的同一部分。我们相信某些符号这样多重的使用不会造成任何困难。几乎所有的符号都在第一次使用时被定义,某些符号第一次出现后,隔了许多页再出现时又被定义。一些物理量的公用符号如  $\hbar$  和  $k_B$  未被定义。

有几人为本书的写作提供了帮助。我们收到了来自沈志勋, Juan Carlos Campuzano 和 Takashi Takahashi 的文献目录、复印本和预印本。Bruce Harmon 阅读了手稿前半部分中绝大部分, Mike Norman 阅读了几近完稿的全部手稿。两人都给予了许多很有帮助的意见。无须说,书中的任何失误都应归于本书的作者而与他人无关。最后,当原始使用的文字处理程序受到病毒攻击时, Rebecca Shivers 把已经是不可被打印的 LaTeX 手稿拯救了出来。

本书的写作获得了艾姆斯实验室的部分支持,该实验室受能源部的委托由依阿华州立大学实施操作,合同号为:74405 - ENG - 82。

D. W. 林奇  
艾姆斯



## 中译文序

上一世纪有过许多伟大的科学发现,以铜氧化物为基的高温超导体就是其中最激动人心的发现之一,不仅荣获诺贝尔物理学奖,而且引起了世界各国科学家浓厚的兴趣,渴望从本质上来理解产生这种现象的物理起源。无数模型已被探索和研究,也伴随大量的物理实验来对这些模型进行仔细验证和解释,所积累的数据和观察到的许多新现象又不断启发人们新的思想。当科学家们孜孜追求真理的努力正帮助人们对自然界中这种奇妙现象形成更多认识的时候,我们仍困惑于还未找到最后的答案。不过,与十多年前高温超导体刚发现时的情形相比,如今无论是材料的质量还是实验技术都有了长足的进步,对铜氧化物这类高度关联体系的电子态结构也有了更深刻的认识。而对高温超导体广泛深入的研究,也促进了许多相关学科领域的发展,其中,以宽光谱同步辐射光源的应用为背景的光电子谱就是一种十分有用的技术,已被高度发展用来精细地研究高温超导体的能带和电子态结构,并为人们理解和揭示这种奇特的超导现象提供了大量可靠的实验数据和结果。

林奇教授想带给读者的就是这样一本书,不仅向人们介绍光电子谱的原理和方法,更主要是详细叙述了如何将这种近代物理的实验方法用于凝聚态电子结构的研究,特别是将这种高灵敏能带图分析的光电子谱方法聚焦于高温超导体的研究,给出了对许多问题独到的真知灼见和诚恳的评论。

作者是一位严谨的学者,他书中体现出的一丝不苟的治学态度和言简意赅的文风给人留下了深刻的印象。在凝聚态光学性质研究领域,他培养了几十位学生,也包括许多来自中国的学生。当事隔很多年后自己依然在感受到他所给予铭心的教诲时,能够表达自己一点微薄回报的心意就是将这本书介绍给中国在该领域从事工作和学习的读者和研究生。

本书的前言、第一、五、六章由陈良尧译,第二章由李晶译,第三章由申作成译,第四章由夏国强译,第七章由赵海斌译,第八章由张荣君译,第九章由陈岳立译,第十章由王松有译,第十一章由邓世虎译,第十二章由刘铸译,索引由邱建红译,钱佑华和陈良尧担任了全书的校对工作。由于



中英文在语意表达方面本质的差别,尽管已努力尝试来真实反映作者的原意和风格,仍难免有错,译者当承担责任。

陈良尧 2002年2月

# 目 录

第一章 引言 .....	1
第二章 铜氧化物的结构和电子结构 .....	8
2.1 晶体结构 .....	9
2.2 电子结构 .....	14
2.3 表面态 .....	28
2.4 团簇模型 .....	30
2.5 电子结构的定域化模型 .....	33
2.6 掺杂 .....	36
2.7 带状相 .....	39
第三章 光发射——理论 .....	41
3.1 引言 .....	41
3.2 三步模型 .....	43
3.2.1 逃逸 .....	44
3.2.2 输运和非弹性散射 .....	44
3.2.3 光激发 .....	49
3.2.4 三步法的组成 .....	55
3.2.5 其他种类的谱 .....	56
3.3 角分辨光发射谱 .....	59
3.4 举例 .....	60
3.5 光电子和光空穴的寿命 .....	69
3.6 芯能级谱 .....	74
3.7 一步模型 .....	77
3.8 多体问题 .....	81
3.9 突变 - 绝热极限 .....	85
3.10 反演光发射 .....	87
3.11 光发射的其他方面 .....	90
3.11.1 库柏最小值 .....	90
3.11.2 共振光发射 .....	91

3.12	芯能级卫星线	96
3.13	带隙态	98
3.14	其他谱图	99
第四章	光发射——实验	105
4.1	辐射源	105
4.2	单色仪	113
4.3	其他光学元件	119
4.4	电子能量分析器	120
4.5	反演光电发射谱	131
4.6	背景的扣除	133
4.7	样品制备	135
4.8	改进的潜力	141
第五章	实例	144
5.1	介绍	144
5.2	钠	144
5.3	铜	148
5.4	镍	163
5.5	氧化镍	170
5.6	氧化亚铜	182
5.7	氧化铜	185
5.8	总结	191
第六章	早期铜氧化物的光电子学研究	192
6.1	引言	192
6.2	Bi2212	199
6.3	Y123	210
6.4	$R_{2-x}Ce_xCuO_4$	214
6.5	其他的铜氧化物	217
6.6	总结	218
第七章	Bi2212 和其他铋 - 铜氧化物	220
7.1	$T_c$ 温度以上的 Bi2212	221
7.1.1	价带	221
7.1.2	芯能级	236

7.2	$T_c$ 温度以下的 Bi2212 .....	237
7.3	掺杂研究 .....	257
7.4	其他铋 - 铜氧化物 .....	275
7.5	总结 .....	278
第八章 Y123 及相关化合物 .....		280
8.1	引言 .....	280
8.2	Ba 的 4d 谱 .....	281
8.3	价带和费米面 .....	283
8.4	化学计量比的效应 .....	299
8.5	芯能级谱 .....	303
8.6	相关的铜氧化物 .....	305
8.7	总结 .....	307
第九章 NCCO 和其他铜氧化物 .....		308
9.1	NCCO .....	308
9.2	其他铜氧化物 .....	316
第十章 表面化学 .....		321
10.1	氧的逸出和替位, 水的吸附 .....	321
10.2	铜氧化物上的金属覆盖层 .....	323
10.2.1	CuO 上的金属 .....	325
10.2.2	Bi2212 上和相关的铜氧化物上的金属 .....	327
10.2.3	Y123 和相关的铜氧化物上的金属 .....	335
10.2.4	其他铜氧化物上的金属 .....	336
第十一章 光电子谱学中的新技术 .....		337
11.1	光电子显微术 .....	337
11.2	角分辨的共振光发射 .....	341
11.3	双光子光发射及相关技术 .....	342
11.4	符合技术 .....	343
11.5	自旋分辨的光发射 .....	344
第十二章 有选择的其他技术获得的结果 .....		347
12.1	红外光谱 .....	347
12.2	喇曼光谱 .....	348
12.3	隧道谱 .....	352
12.4	de Haas - van Alphen 测量 .....	356

· 4 · 高温超导体的光电子谱研究 ————— ◆

12.5 正负电子湮灭的伽玛射线角的关联 .....	356
12.6 电子能量损失谱, 软 X 射线吸收和软 X 射线发射 .....	358
参考文献 .....	362
索引 .....	400

## 第一章 引言

在 1911 至 1986 年期间,超导严格地说一种低温现象。对任何超导体来说,最高的临界温度  $T_c$  为  $Nb_3Ge$  的 23.2K。对于任何可能的应用,有效的制冷剂仅是液氦和液氢。在这时期的大部分时间里,缺少对超导微观起源的理解。Bardeen, Cooper 和 Schrieffer 于 1957 年发表了 BCS 理论,紧跟着的是更普遍的 Eliashberg 理论。人们对于最高超导温度  $T_c$  的理论预言寄予希望,但这对于寻找  $T_c$  高于 23.2K 的新材料不十分有用。1986 年, Bednorz 和 Muller 发现当 Ba 替代了部分 La 时,  $La_2CuO_4$  会具有超导性。随后,由 Ca、Sr 和 Ba 的掺杂研究发现,这一体系的  $T_c$  可达 38K。不久, Wu 等发现适当掺杂的  $YBa_2Cu_3O_7$  所具有的  $T_c$  温度可达 92K, 远在液氮的沸点温度以上。在那些相互影响的年间,好几种其他类型的高温超导体被发现了。所有这些超导体都有几个共同的性质,每个单位原胞都含有一个或数个由 Cu 和 O 原子组成的平面,其结构都与四方钙钛矿结构有关,并都与反铁磁性和绝缘的“母体化合物”有联系。用几种方法中的一种对这类双亲化合物掺杂,会使其成为超导金属,而以某种最佳的方式掺杂,可达到很高的  $T_c$  温度,常在液氮沸点以上。在某些掺杂区,处于正常态的材料呈现半导体行为,但在低温仍是超导的。伴随着对各种变化多端掺杂方案的思考,已有 300 多种时髦的铜氧化物被人们研究,但只有很少几种材料已被某种形式的光电子谱研究,并且,至今为止,仅极少数材料被证明可适合于角分辨的光发射谱研究。

在铜氧化物超导体被发现后,要不是已有铜氧化物为基的材料在先,另两类被发现的材料或许也会像高温超导体一样引起了人们极大的注意。 $BaBiO_3$  是一种钙钛矿结构的绝缘体。它明显不含铜,也无磁性。它也不具有二维的 Ba 或 Bi 和 O 原子平面。经掺杂它可成为金属,最佳掺杂导致的  $T_c$  值可高于  $Nb_3Ge$  的  $T_c$  值。当  $x = 0.4$ ,  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  具有 30K 的  $T_c$  峰值。富勒烯或实心球分子 ( $C_{60}$ ) 可形成具有几种晶体结构的绝缘晶体。可将碱金属(例如 K)嵌入  $C_{60}$  结构中。当形成  $K_3C_{60}$  的组份时,材料成为超导性金属,其最小的电阻依赖于 C:K 的比例。至今,采用两种碱金属形成的  $Cs_2RbC_{60}$  所达到最高的  $T_c$  为 33K。

为了在微观尺度上理解所给材料的超导性,人们需要对这种材料的电子结构、电子耦合成对的微观机制,以及由大量电子对形成的相干性凝聚物的图象有所理解。BCS 理论以及由 Eliashberg 和 Bogoliubov 所扩展的理论为此提供了最后的解释。BCS 模型采用了电子-声子相互作用来形成 Cooper 对电子,其电子结构被假设是很简单的,是无能带结构效应的 Landau 准粒子气体结构。因此,按此模型,所有金属在某一低温下都应有可能具有超导性。虽然以后会对电子结构和实际的声子谱作介绍,但通过核查电子结构和声子谱来选取新材料,以此来找到  $T_c$  增加的途径,乃与科学离得很远。对于铜氧化物来说,仍无高  $T_c$  的预言。近来,Emery 和 Kivelson 重新引进了一个图象,其中  $T_c$  不受准粒子对破裂的限制,但受到长程位相缺损的限制,因此,电子对可存在于  $T_c$  温度以上。他们认为这一图象最可能适用于低掺杂带有很低超流密度的超导体铜氧化物。虽然已有若干对于  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  的多种研究的结果,可被赝能隙的发生所解释,但这样的一个赝能隙(假设是相同的能隙)直到最近才在  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$  的研究中被找到。由于这个赝能隙在大小和对称性上都与超导位相研究中发现的能隙相似,它可被归结为来自  $T_c$  温度以上电子对形成的贡献。

就在写这本书时,在艾姆斯实验室最新高  $T_c$  新闻通讯数据库中,记录在案的研究已超过了 60 500 项。现在至少有两本杂志, *Journal of Superconductor* 和 *Physica C*, 在过去几年中,其全部内容都献给了占多数的铜氧化物超导。然而,铜氧化物的超导机理仍未被理解,或者,对于建议的几种机理,即使其中一种机理已被证明是对的,但它还是未能被广泛接受。现在仍不知道如何才能最好地描述铜氧化物的正常态。它们是不是费米液体,如不是,又该与费米液体有何不同? 我们应该对常规能带理论作一些修改,把关联效应更好地考虑进去,以此作为正常态电子结构的研究途径吗? 或者,一个具有高度关联性的多体模型是一个更好甚至是必须的研究起点吗? 什么是超导态的激发谱?  $T_c$  温度以上电子对存在的证据真的吗? 能用声子耦合或其他一些能给出 Cooper 对的耦合机理的 BCS 模型来描述铜氧化物的超导性吗? 什么是这些电子对的对称性? 为什么 Cu 和 O 是这么特别? 就铜氧化物超导来说,对空穴掺杂是正确的模型,对电子掺杂也同样会正确吗? 掺杂  $\text{BaBiO}_3$  的超导性与铜氧化物的超导性有联系吗? 新近发现的条纹相究竟扮演了什么角色? 光电子谱会提出这些问题,也会提供有助于回答这些问题的见解,但难得会提供一



个直接的回答。它是激发态的谱,所观察到的谱与基态之间的联系经常不是直截了当的,尤其当无相互作用电子或孤立电子模型不正确时更是这样。即使就简单金属如 Na 的情况而言,光电子谱也揭示了孤立电子模型预言所出现的偏差。这些偏差的原因经常是清楚的,与实验相符合的谱也能被计算出来。然而,相比之下,仍缺少对高  $T_c$  超导体光电子谱的理解。

自 1970 年以来,为了获得电子结构的信息,不断增加了对光电子谱(经常被称为光发射谱,尽管光子并未被发射)的应用。在大多数一般的实验装置中,用一束单色的辐射光照射真空中样品的表面,并测量发射电子的动能谱。被分析的电子可占被发射电子中的大多数(角积分模式),或仅是一个小立体角内的电子(角分辨模式)。采用紫外或软 X 射线光子,角积分的光电子谱与态密度相似,通过改变光子能量,可得到有关电子波函数性质的一些信息。如果光电子动能的分析按角分辨进行,并如果样品是单晶的话,便得到电子角动量的信息和画出能带图。这类研究的结果之一是给出了一个实验费米面。人们还可用软 X 射线光子激发芯能级。它们的束缚能、线型和卫星线的形成给出了局域价键的信息。所有这些谱都已给出了众多材料的相当详细的信息。然而,不是很轻易就能获得这一信息的。由于固体中所有的电子都会对光空穴作出响应,因此,光电子谱或多或少会与单电子模型(能带)所预期的结果发生偏离。一个众所周知的例子是 Ce 的 4f 电子的光电子谱。在 Ce 金属中,每个原子近似地只有一个 4f 电子,但光电子谱具有两个与 4f 初态可靠相关的峰,需要相当精细复杂的多电子模型方能理解此结果,但借此人们对 Ce 金属基态有了很多了解。类似的问题(但不那么明显)也发生在所谓能带图的绘制中。

在铜氧化物超导体发展的早期,许多科学家很自然用光电子谱仪对那时最好的样品作了测量。那些毛糙陶瓷样品含有许多想要的材料的小晶粒,或许还含有小部分其他的相,来自未反应的初始原料。用 X 射线衍射将那些单相样品选出来。可用现场断裂和刮擦的办法来获得新鲜的表面。早期的努力都集中在解决 Cu 价电子和掺杂产生的空穴究竟居于哪个原子的问题上。数据与样品有关,即使样品呈现出块状金属的导电性和在低温下具有超导性,也难得在谱线中看到金属费米边的特征。断裂可发生在晶粒界面上,非主相会在此处沉积,并在谱线中起主导作用。新鲜的表面会与气氛中的分子发生反应,或是体内杂质原子向表面扩散