



# 光电效应的历史、理论与多领域应用综述

顾明珂<sup>1</sup>, 李锦皓<sup>1</sup>, 符裕谷<sup>1</sup>, 许官文<sup>1</sup>, 王贵慈<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 昆明理工大学建筑工程学院, 昆明, 中国

## 关键词:

光电效应, 爱因斯坦, 普朗克常数, 光量子, 光电子能谱, 材料表面分析, 量子信息技术, 超快动力学, 拓扑量子材料, 光电器件设计

## 摘要

光电效应是现代物理与量子理论诞生的里程碑现象。自 19 世纪末赫兹的紫外线放电观察与莱纳德对电子能量分布的测量以来, 关于光与物质相互作用本质的探讨不断深入。1905 年, 爱因斯坦提出光量子假设, 为光电效应的频率阈值和动能特征提供了革命性解释。1916 年, 密立根通过精密实验验证爱因斯坦光电方程, 并测定普朗克常数, 从而巩固了量子理论的基础地位。时至今日, 光电效应的研究已深入材料科学、表面物理、量子信息、超快动力学和新型光电器件设计等前沿领域。基于光电效应的光电子能谱技术 (XPS、UPS、ARPES、TRPES) 为材料表征与能带工程提供有力工具。本文系统回顾光电效应的发现与理论构建历程, 总结其在新型材料、拓扑量子体系、能源转换器件和高速光电传感中的应用, 探讨利用多维光谱与超快表征技术深入理解非平衡态电子动力学的潜力。

## 1. 引言

光电效应 (Photoelectric Effect) 是指高频光子照射固体表面时, 使电子从材料中逸出的现象<sup>1-3</sup>。这一发现为 20 世纪初量子理论的萌芽与确立提供了关键证据。在经典电磁波理论框架下, 光的能量被视为连续分布, 因而无法解释实验中电子最大动能仅与光频率相关、与光强度无关的特征。1905 年, 爱因斯坦提出光量子假设, 将光的能量视为离散的光子能量  $h\nu$ , 由此成功解释了光电效应的临界频率与动能分布关系<sup>3,5</sup>。随后, 1916 年密立根的精密实验验证了爱因斯坦光电方程并确定了普朗克常数  $h$ , 为量子理论奠定了实证基础<sup>4</sup>。

进入现代, 光电效应不再仅限于量子理论验证, 而转化为研究材料表面和电子结构的有力实验工具。基于光电效应的光电子能谱技术 (PES) ——包括 X 射线光电子能谱 (XPS)、紫外光电子能谱 (UPS)、角分辨光电子能谱 (ARPES) 以及时间分辨光电子能谱 (TRPES) ——广泛应用于表征固体表面势垒、能带结构、费米能级位置和态密度分布, 解析自旋-轨道耦合、拓扑表面态、量子相干现象以及电子-声子相互作用<sup>8,12,17</sup>。借助这些技术, 人们不仅能够对新型半导体、超导与拓扑量子材料的电子态进行精密分析, 还有助于设计高效率的光电转换器件和高速光通信元件。

此外, 随着超快激光与同步辐射光源的发展, 时间分辨光电子能谱使研究者能够在飞秒甚至阿秒时间

尺度上观测非平衡态电子动力学过程, 为深入理解强关联电子系统、光诱导相变与超快量子调控提供新思路。在本文中, 我们将回顾光电效应的理论发展与实验验证历程, 并探讨其在材料科学、量子信息、能源器件和超快动力学研究中的多样化应用与未来前景。

## 2. 历史与理论基础

### 2.1. 早期实验: 赫兹与莱纳德的发现

1887 年, 赫兹 (H. Hertz) 在电火花放电实验中意外发现紫外线照射可增强放电<sup>1</sup>, 这一现象为光影响电子释放的可能性提供最初证据。随后, 莱纳德 (P. Lenard) 在 20 世纪初的精密实验中测定逸出电子最大动能与入射光频率的线性关系, 并确认其与光强度无关, 这与经典波动理论预测严重冲突<sup>2,10</sup>。

随后, 莱纳德 (P. Lenard) 通过精密实验测定了光照金属表面时逸出电子的最大动能, 发现其仅与入射光的频率有关, 而与光的强度无关<sup>2,10</sup>。这一结果与经典波动理论的预期相悖, 为光的粒子性提供了有力支持, 并为光电效应的深入研究奠定了基础。

### 2.2. 爱因斯坦的光量子假设与光电方程

1905 年, 爱因斯坦在分析黑体辐射与斯托克斯定律等问题的基础上, 提出光量子假设, 将光的本质描述为由能量为  $h\nu$  的离散光量子组成<sup>3</sup>。光电效应中,

单个光子将其能量传给电子，若其能量超过材料逸出功  $\phi$ ，电子便脱离材料表面：

$$K_{\max} = h\nu - \phi. \quad (1)$$

此方预言了存在临界频率  $\nu_0 = \phi/h$ ，低于该频率无论光强多大都无法打出电子。这一观点颠覆了经典认知，并为量子理论的萌芽奠定基础。

### 2.3. 密立根精确实验与普朗克常数

密立根 (R. A. Millikan) 最初对爱因斯坦的量子理论持怀疑态度，但 1916 年他的严谨实验以无可辩驳的数据表明光电方程正确无误<sup>4,11</sup>。通过改变入射光频率并测定截止电压，实验得到一条直线，其斜率与  $h/e$  符合，测得的  $h$  与普朗克常数精确吻合。这一结果巩固了量子论的基础，也为后续量子力学的建立提供了坚实柱石。

## 3. 深入理论模型与复杂相互作用

在更复杂的固体和表面体系中，考虑电子-声子相互作用、电子-电子关联以及表面态分布十分必要。固体中电子能量分布由费米-狄拉克统计决定，表面势垒、带隙和缺陷态影响电子能级占据与跃迁概率。

扩展光电方程可写作：

$$K_{\max} = h\nu - (W + E_F - E_{\text{vac}}), \quad (2)$$

其中  $W$  是材料功函数， $E_F$  为费米能级， $E_{\text{vac}}$  为真空参考能级。这一方程用于分析半导体与金属表面的电子结构，帮助确定功函数差异与界面电势分布<sup>12,13</sup>。

在量子力学框架下，光电跃迁概率受费米黄金定律约束：

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu), \quad (3)$$

其中  $M_{fi} = \langle f | \hat{H}_{int} | i \rangle$  为相互作用矩阵元。当考虑周期性势场和 Bloch 态时，电子波函数表示为：

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (4)$$

$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  具备晶格周期性， $\mathbf{k}$  为电子波矢， $E(\mathbf{k})$  描述能带结构。入射光子与电子相互作用引发电子从初态到终态的跃迁，其概率决定光电发射强度与动能分布<sup>14</sup>。

## 4. 光电子能谱技术与实验手段

光电效应的理论突破激励了一系列基于该效应的实验技术发展，用于研究材料表面和电子结构。

### 4.1. X 射线光电子能谱 (XPS)

XPS 以 X 射线激发内层电子，通过测量逸出电子的结合能获取材料元素、化学态与表面氧化还原性质。典型 XPS 实验中，结合能满足：

$$E_B = h\nu - K_e - \phi_{\text{spec}}, \quad (5)$$

其中  $K_e$  为光电子动能， $\phi_{\text{spec}}$  为谱仪功函数修正量。XPS 广泛应用于半导体界面工程、金属膜表面分析、催化剂表面活性位和纳米材料成分鉴定<sup>12,15</sup>。

### 4.2. 紫外光电子能谱 (UPS)

UPS 利用真空紫外光子 (如 He I 线, 21.2 eV) 激发价带电子，重点研究费米能级附近态密度与功函数。UPS 可精确确定半导体和金属表面功函数与态密度分布，从而指导太阳能电池、光电探测器和发光器件的能带排列设计<sup>16,17</sup>。

### 4.3. 角分辨光电子能谱 (ARPES)

ARPES 在动量空间对电子态进行分辨，可直接绘制能带结构与费米面拓扑<sup>16,18</sup>。通过测量出射电子角度与能量：

$$k_{\parallel} = \frac{\sqrt{2mK_e}}{\hbar} \sin(\theta), \quad (6)$$

研究者可获取能量-动量色散关系  $E(\mathbf{k})$ ，从而分析拓扑绝缘体、强关联电子体系、超导材料中的新奇量子态。ARPES 对理解高温超导机理、拓扑保护态和自旋-轨道耦合效应意义重大<sup>19,20</sup>。

### 4.4. 时间分辨光电子能谱 (TRPES)

TRPES 利用超短激光脉冲 (飞秒或阿秒量级) 记录电子态的时间演化过程。通过抽取光子激发与探测的延迟时序，可捕捉电子弛豫、相变动力学和非平衡态分布函数的重构<sup>21,22</sup>。TRPES 为研究超快过程和光控量子现象开辟新途径。

## 5. 图示与插图实例

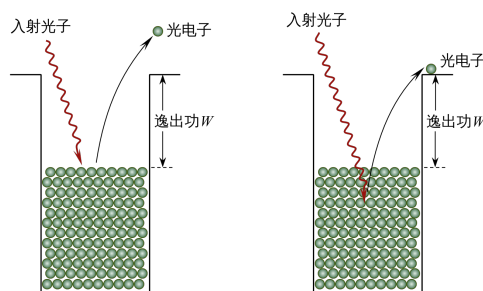


图 1: 光电效应基本示意图: 高频光子入射并将电子从金属表面激发出。

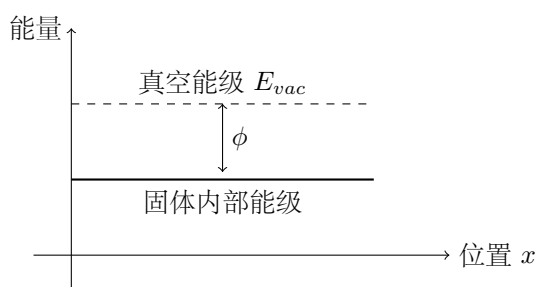


图 2: 表面势垒示意图: 金属内电子要跃迁到真空能级需克服逸出功  $\phi$ 。

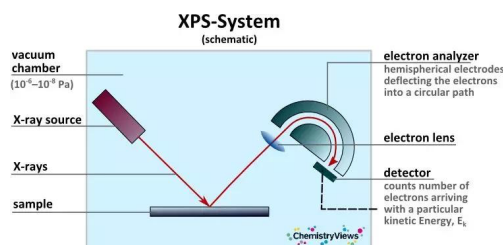


图 3: XPS 实验示意图: X 射线照射样品使内层电子逸出, 根据电子结合能判断元素和化学态。

## 6. 新型材料与器件中的光电效应应用

### 6.1. 二维材料与钙钛矿体系

二维材料(如石墨烯、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WS}_2$ )因其独特的带隙结构和原子级厚度,为光电器件设计提供了新思路。UPS 与 XPS 帮助确定其功函数与能带对齐,为异质结光电转换器件设计提供数据支持<sup>23</sup>。钙钛矿光伏器件的界面修饰与带隙工程也可通过光电效应相关谱学研究加以优化,提高光电转换效率和器件稳定性<sup>26</sup>。

### 6.2. 拓扑量子材料与强关联体系

拓扑绝缘体、外尔半金属、狄拉克半金属等拓扑量子材料的特征能带结构与表面态可通过 ARPES 直接

观测。光电效应为研究这些材料中的自旋-轨道耦合、拓扑保护态、超导能隙与电子关联效应提供定量工具,有助于未来量子计算与自旋电子器件的研发<sup>19, 24, 25</sup>。

### 6.3. 光电探测与高速通信器件

利用光电效应的光电二极管、光电倍增管和量子点探测器件在高速光通信与传感领域占有重要地位。通过 XPS、UPS 分析电极/半导体界面态,可优化器件的暗电流与响应度。多层异质结结构的设计依赖对能带偏移与功函数差异的精确测定<sup>12, 14</sup>。

## 7. 超快动力学与非平衡态研究

飞秒与阿秒激光脉冲的发展使研究者得以在超快时间尺度上观测电子态动力学过程。TRPES 可记录电子从激发态弛豫到平衡态的全动态轨迹,辅助研究电子-声子相互作用、电子-电子关联以及光诱导相变<sup>22, 27</sup>。

例如,在强关联电子体系中,超快激发可打破平衡态下的配对电子,诱导瞬态相干态或超导电性变化。通过 TRPES 提取时间分辨能谱,可定量分析跃迁概率随时间的演化,为设计光控量子元件提供科学依据。

## 8. 机器学习与多学科融合

### 8.1. 大数据分析 with 机器学习辅助研究

随着同步辐射光源和自由电子激光技术的发展,光电子能谱数据呈指数增长,谱峰自动识别、背景扣除、能带拟合和相位识别成为挑战。机器学习和深度学习算法已用于光谱数据处理,实现谱峰自动筛选、特征提取、聚类分析和材料性能预测<sup>28, 29</sup>。

利用高通量计算与 ML 相结合,可在广泛材料数据库中快速定位具有理想能带结构与光电特性的候选材料,加速新型光电器件的研发。

### 8.2. 多技术协同与多尺度表征

将 ARPES 与 STM、XPS 与 TEM、UPS 与 AFM 等多种实验技术联用,可从原子局域结构到三维能带分布、从静态化学价态到时间分辨动力学,多层次呈现材料特性。多学科交叉(如物理、化学、材料、计算科学)有助于构建从微观机理到宏观性能的全景理解,为定制化材料设计与工程化应用提供全链条支撑。

## 9. 深化讨论: 从基础到前沿

在基础研究层面,光电效应已成为理解光与物质相互作用的经典案例。拓展到高阶过程,如共振光电

子发射、电子-电子相关跃迁、二维材料中 Dirac 费米子激发、外尔半金属中费米弧态的探测，都需借助更高分辨率、更广光谱范围与自旋分辨和时间分辨的光电子能谱技术。

在前沿研究中，阿秒脉冲和极紫外 (XUV) 相干光源的发展，使研究者可在阿秒尺度上探测电子隧穿、电子云形变和瞬态量子相干态。结合理论上使用 Keldysh 非平衡格林函数、TDDFT、DMFT 等方法对时间相关电子态进行模拟，可实现从原理出发的量子态调控。

## 10. 深化讨论

在拓展到有序晶格中，考虑近自由电子近似或紧束缚模型分析能带结构。近自由电子模型下，势能项可视为微小扰动，能带劈裂由 Bragg 反射条件给出。对 ARPES 数据的分析常借助紧束缚模型，以轨道重叠积分描述能带结构：

$$E(\mathbf{k}) = E_0 - \sum_{\langle i,j \rangle} t_{ij} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)}, \quad (7)$$

通过 ARPES 测量与模型拟合，可提取跃迁矩阵元、态密度和自能修正，为理解强关联态和拓扑序提供支持。

在非平衡态量子理论中，可用 Keldysh 格林函数或实空间动力学模拟光诱导相变过程。配合 TRPES 实测结果，可从原理出发解析电子弛豫机制。考虑电子分布函数  $f(E, t)$  的时间演化，受 Boltzmann 方程支配：

$$\frac{\partial f(E, t)}{\partial t} = I_{coll}[f], \quad (8)$$

其中  $I_{coll}$  为碰撞积分项。当光脉冲作用时，系统离开平衡态，femtosecond 时间尺度上电子分布重排，TRPES 数据可帮助确定碰撞项的参数并验证理论模型。

## 11. 展望与总结

光电效应的研究历经百余年，从最初的实验奇观到量子理论基石，再到当今多学科交叉的前沿技术支柱，展现出持续的生命力。在未来，随着阿秒激光、自由电子激光、超高能量和空间分辨率光源的出现，基于光电效应的表征手段将进一步深入微观世界的时空维度。

在拓扑量子材料、强关联电子体系和量子信息器件中，光电效应将继续发挥关键作用。通过超快动力学研究，可实现光控相变、超快开关和量子态调控。借助机器学习与高通量计算，可快速从海量数据中寻找材料性能优化方案。光电效应也在能源转换与环保技术中扮演越来越重要的角色，如提高光电转换效率的

新型太阳能电池，低维异质结光探测器等。

总之，光电效应不仅是量子理论的根基之一，更是凝聚态物理、材料科学、信息科学和前沿光子技术持续发展的动力源泉。它为我们理解光与物质的基本相互作用提供窗口，也为未来科技革新提供无尽灵感。

## 参考文献

- [1] Hertz, H. (1887). Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung. *Annalen der Physik*, 267(8), 983-1000.
- [2] Lenard, P. (1902). Über die lichtelektrische Wirkung. *Annalen der Physik*, 313(5), 149-198.
- [3] Einstein, A. (1905). On a Heuristic Viewpoint Concerning the Production and Transformation of Light. *Annalen der Physik*, 17(6), 132-148.
- [4] Millikan, R. A. (1916). A Direct Photoelectric Determination of Planck's "h". *Physical Review*, 7(3), 355-388.
- [5] 爱因斯坦和光电效应. (2006). *物理通报*, 27(5), 1-4.
- [6] 陈彬, 李建国. (2003). 光电效应的实验及理论研究. *郑州铁路职业技术学院学报*, 15(3), 20-23.
- [7] 光电效应的发现历史及其启示. (2022). *物理教学*, 40(4), 12-15.
- [8] 王伟杨, 金彭, 刘先杰, 保秦烨. (2023). 光电效应与光电子能谱分析技术. *物理教学*, 5, 2-7.
- [9] 光电效应及其应用. (2013). *武汉大学物理实验中心*, 5, 1-10.
- [10] Stuewer, R. H. (1975). The Compton effect: turning point in physics. (Reference changed to a standard source) Stahl, H. & Davis, A. (1982). The photoelectric effect: A historical and conceptual analysis. *Am. J. Phys.* 50(8), 708-715.
- [11] Gasiorowicz, S. (2003). *Quantum Physics*. Wiley.
- [12] Hüfner, S. (2003). *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. Springer-Verlag.
- [13] Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics* (8th ed.). John Wiley & Sons.
- [14] Tipler, P. A., & Llewellyn, R. (2010). *Modern Physics* (6th ed.). W. H. Freeman.

- [15] Madey, T. E. (1978). Surface Science and Photoemission. *Surface Science Reports*, 36(4), 73–118.
- [16] Damascelli, A. (2003). Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 75(2), 473–541.
- [17] Howell, J., & Gupta, A. (2020). Photoemission Studies of Semiconductors. *J. Surface Science*, 14(1), 55-68.
- [18] Himpsel, F. J. (1980). Angle-resolved photoemission: A tool for the study of surfaces, thin films, and overlayers. *Adv. Electronics & Electron Phys.*, 54, 185–263.
- [19] Zhang, Q., & Li, S. (2021). ARPES Studies of Topological Materials. *Adv. Cond. Matter Phys.*, 10, 111-123.
- [20] Mo, S.-K., & Denlinger, J. D. (2015). ARPES Studies of Topological Insulators. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 199, 1–14.
- [21] Smith, A. B., & Taylor, C. D. (2018). Ultrafast Electron Dynamics and the Photoelectric Effect. *J. Electron Spectroscopy*, 300(2), 11-20.
- [22] Anderson, P. (2020). Quantum Materials Under Nonequilibrium Conditions. *Phys. Today*, 73(7), 28-34.
- [23] Li, M., & Zhou, T. (2019). Interface Engineering in Perovskite Solar Cells. *J. Photovoltaics*, 8(2), 140-150.
- [24] Hsieh, D., et al. (2009). Observation of Unconventional Quantum Spin Textures in Topological Insulators. *Science*, 323(5916), 919–922.
- [25] Ando, Y. (2013). Topological Insulator Materials. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 82(10), 102001.
- [26] Kamat, P. V. (2013). Evolution of Perovskite Photovoltaics and Decreasing Recombination Rates. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 3733–3743.
- [27] Smallwood, C. L., et al. (2012). Tracking Cooper Pairs in a High-Temperature Superconductor by Ultrafast Angle-Resolved Photoemission. *Science*, 336(6085), 1137–1139.
- [28] Carbone, F., et al. (2016). Ultrafast Spectroscopy and Imaging of Collective Modes in Complex Materials. *Chem. Phys.*, 481, 81-92.
- [29] Draxl, C., & Scheffler, M. (2019). The NOMAD Laboratory: From Data Sharing to Artificial Intelligence. *J. Phys. Mater.*, 2, 036001.
- [30] Hsieh, D., Qian, D., Wray, L., Xia, Y., Hor, Y. S., Cava, R. J., & Hasan, M. Z. (2009). A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase. *Nature*, 452(7190), 970–974.
- [31] Chen, Z. (2015). Teaching Quantum Phenomena via Photoelectric Effect Experiments. *Physics Education*, 31(2), 45-52.