

光电子发射的一百年

G. Margaritondo

一个世纪的科学上的努力,给了我们用来探测电子结构的有力的工具——光电子发射谱术,并把我們带到了由新的,高亮度的同步辐射源而引起的巨大进步的大门口。

“在最近发表的我做的一系列关于快速电振荡之间的共振效应的实验中,由一个电感线圈一次放电同时产生两个电火花。其中第一个火花是线圈本身的放电火花,用来激励初始振荡,第二个火花属于感应的或次级的振荡。为了使观察更容易些,我偶然地把火花B关在一个暗箱中。结果,我看到箱内火花的最大长度比在外面时明显地短了。”1887年,赫兹用上面这段话宣布了光电效应的发现。

对今天的科学技术来说,光电效应是很关键的。例如,光电子发射谱术是实验物理中最先进和最有成果的方面之一,在探测原子、分子、固体和固体表面的电子结构方面起着领先作用。本文在评述它在这一世纪中的发展时,将集中在赫兹、列纳德、爱因斯坦和西格班等人完成的一些里程碑式的工作上。不过,应当强调的是,只有在许多常常被人遗忘了的科学家的一系列贡献的基础上,这些突破才有可能。光电效应的一百年,正是庆祝所有的,大大小小的,对近代的光电子发射的发展作出过贡献的科学家的好时候。

一、一个偶然的发现

1879年,柏林科学院提供一份奖金,鼓励研究“从实验上确立电磁力与绝缘体的介电极化之间的联系。”亥姆霍兹让赫兹注意这个问题,并促使他开始了他的关于麦克斯韦电磁波存在的实验。他使用的装置中有一个带火花隙的振荡电路,火花隙产生波;还有一个次级的可调谐的电路,用来接收波。通过观察第二个电路的间隙处的火花可以肯定接收到了波。由于感应的火花很弱,他就把第二个火花隙放在一

个暗箱内,想使观察更容易些,结果却揭示出了这两个火花之间的不曾预料到的相互作用。我们现在已经知道,第二个火花是光诱导的电极上的电子发射,光电子是由初始火花发射的紫外光子产生的。暗箱吸收紫外光子,因而更难产生次级火花。

这些现象干扰了赫兹的研究主线,使他颇为恼火。他说:“我不想让这一现象分散我对我主要目标的注意力,但它出现得如此肯定,使我不能把它完全忽略掉。”最后,对新现象的重要性的认识终于占了上风,他中断了主要的实验而去仔细地研究这一效应。他用各种各样材料做成平板,插在两个火花之间,而用晶体做成的平板完成了一些最有意义的实验。有些晶体,特别是岩盐,对火花间的干涉影响最小。赫兹的观察,又经折射实验的证明,使他认识到紫外光是这一现象的直接原因。

赫兹的实验未能认出电子也参与了这一现象,问题当然在于当时电子本身尚未被发现。在赫兹宣布他的发现后不久,人们就明白紫外辐射使固体表面发射出带负电的粒子。1888年, Hallwachs 发现,一块孤立的带负电的锌板暴露在紫外辐射中时会失去电荷,而一块中性的板则会带上正电。1897年,汤姆孙宣布发现了电子。两年后,他证明了光电效应中发射的负粒子就是电子。

列纳德也独立地得到了同样的结论。他用的装置如图1所示。该装置是近代光电子发射谱术用的电子分析器的前身。玻璃管抽成真空,火花产生的紫外辐射照在其中的阴极U上。在管外给阴极加直流偏压。阳极E是带小孔的接地的屏。电极 α 和 β 连在电表上,探测从阳

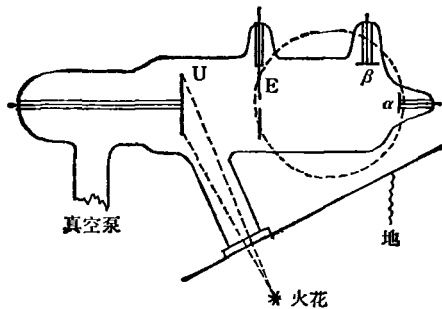


图 1

极上小孔穿过来的光电子。用一对亥姆霍兹线圈(图中虚线画的圆)产生磁场来改变电子的运动轨迹。不加磁场时,电极 α 探测到电子。加上线圈后,在一定的阴极偏压和磁场强度下,电极 β 探测到电子。由这些数据可以算出电子的荷质比 e/m 。加不同的阴极偏压做实验,他发现另一个重要现象:对每种阴极,光电子动能有一最大值。紫外光的强度虽然决定着单位时间内发射的光电子数,但并不影响这个最大动能。在爱因斯坦的光电效应的量子论提出以前,这些结果都得不到解释。

二、光子的发现

1905年,爱因斯坦发表了题为《关于光的产生和守恒的探索性观点》一文,提出了电磁能量是量子化的。此文包括了光电效应的量子理论,为此他获得了1921年的诺贝尔奖金物理学奖。有一种普遍的错误观点认为,爱因斯坦是从光电效应的实验结果得出光子的概念的,实际上,凭1905年时的实验数据,这是不可能的,光子概念的推断是完全建立在统计力学的基础上的。

对这一推论的革命性怎么估计也不会过高。那时候,绝大多数的证据都对麦克斯韦的电磁场理论有利。列纳德的光电效应的实验结果,对此理论似乎不是什么严重的挑战。五年前,普朗克不太情愿地开始了量子论的革命,对他的黑体模型内部辐射的麦克斯韦图象提出了疑问,但不久又停止了。爱因斯坦则提出了一个简单而有力的论证。他考虑体积 V_1 中,频率

在 ν 到 $\nu + d\nu$ 之间的辐射的熵。他假定维恩辐射定律在这个范围内有效,从而证明了体积 V_1 等温变化到 V_2 引起的熵的变化是

$$(k_B dE/h\nu) \ln(V_1/V_2),$$

其中 dE 是 ν 到 $\nu + d\nu$ 频率范围内的辐射总能量。这个关系与粒子数为 $dE/d\nu$ 的理想气体的表达式相同。这样,辐射本身可以看作是由能量为 $h\nu$ 的“粒子”所组成的。

在这篇文章的最后部分,爱因斯坦用这个漂亮的结果去阐述光电效应的量子理论。他预言,从能量由光子向电子转移这点出发,光电子的能量应该是 $h\nu - P$, P 是电子离开物体时必须做的功的大小。对于从金属中以最大动能发射的光电子来说, P 与功函数是一致的。爱因斯坦的线性频率定律与列纳德的结果一致,但当时已有的实验数据还不足以去检验它。

1912年,休斯、康普顿等人的经典实验,清楚地证明了爱因斯坦的频率法则是正确的。1916年,密立根的实验也给出了完全有利于爱因斯坦的模型的证明。这些实验都是光电效应对量子理论发展的最重要的贡献。它们确实无疑地建立起了电磁场的量子性,与玻尔的氢原子理论(1913年发表)一起,促成了普朗克开始的不可逆转的革命进程。

三、光电子发射谱的发展

光电效应发现后三十年,本世纪第一个十年的后期,在光电子的基础上发展起新的谱术的条件好起来了。一个有力的理论把光电子的能量分布与电子在发射系统基态上的分布联系起来。1914年,罗宾孙和罗林生开始用X射线去激发光电子,打开了详细分析光电子能量分布的道路。然而,有两个问题使近代光电子谱的诞生又推迟了三十年,那就是能量分辨率低和光发射表面的质量太差。

能量分辨率决定于光子源的带宽和电子分析器的分辨率。罗宾孙和罗林生用X射线改善了光子的分辨率,但象德布罗意和其他人的实验一样,分析器的分辨率太差使他们的实验受到严重的限制。

由于激发电子的平均自由程很短,所以样品表面质量强烈地影响着固体的光电子发射。在典型的实验中,光电子的动能从几个 eV 到几百个 eV。在这样的能量下,电子在固体中只能走上几个 Å 或几十 Å 就要受到非弹性散射。因而,只有很靠近表面的电子吸收了光子后才可能到达表面,逃逸出去而变成光电子。表面污染会大大影响这一层薄薄的逃逸区里发生的现象,从而使情况复杂化。

本世纪初,有几位科学家探究光电子的这种浅的“逃逸深度”问题。1919年,康宁顿和 Ross 就处理过在测量逃逸深度时遇到的实验和理论问题。然而,他们的工作有严重的缺陷。例如,他们未能证明平均自由程依赖于电子能量。不过,他们还是明确了逃逸深度的量级为 Å 或几十 Å。不幸的是,这一基本事实在下一个十年中被忽视了,加上表面污染使大多数数据变得几乎毫无用处。只有用先进的、能达到 10^{-10} — 10^{-11} Torr 的真空度的超高真空系统,才能完全解决这个问题。在这样低的压强下,一个制备好的清洁表面,例如解理开的晶体,要经过几小时甚至几天才会被污染,这就使人们有时间在基本清洁的表面上进行光电子发射实验。

在两次世界大战之间,实验工作者的注意力转移到了分辨率比较高的 X 射线吸收谱和发射谱方面,因而光电子发射谱术大受冷落。但光电子发射的研究工作,却在谱术之外产生了重要的结果。1923年,Kingdon 和 Langmuir 发现,表面涂铯可以降低功函数。这个结果间接地导致了第一个高量子产额的 Ag-O-Cs 光阴极的发现,许多种有效的光阴极相继发展起来,对光学研究和技术有重要影响。1920年的另一重要事件是索末菲的金属理论公式的提出。在他的理论中,其他几种现象,如热电离发射和场发射,也用到了功函数——光电效应最基本的参效。

四、近代的光电子发射谱术

五、六十年代,实验上一系列的突破使光电

子发射谱术成为探测原子、分子和固体的电子结构的居领先地位的探测手段。这一领域的两个分支——X 射线光电子发射谱 (XPS) 和紫外光电子发射谱 (UPS) 是很不相同的,而且是相对独立地发展起来的。在 XPS 中,光子有足够的能量把电子从深层的类原子的心态能级上打出来,而在 UPS 中,光电子主要来自价态。

XPS 的发展主要归功于瑞典的西格巴恩和他的同事们。这个工作为光电子发射,同时也为西格巴恩家族赢得了第二次诺贝尔奖金物理学奖。西格巴恩在为 β 射线谱设计和制作高分辨的电子谱仪方面积累了相当的经验。当他把注意力转向由 X 射线产生的光电子时,他估计到新仪器可以实现与 X 射线发射和吸收谱相媲美的分辨率。然而,他的第一次试验由于样品沾污而受挫。五十年代后期,西格巴恩在他的一封个人通信中描述了这一问题的解决办法:“我回忆起我和我的学生试了几个月,在各种源上都没能记录到任何光电子谱,尽管仪器用在放射性源 ThB 上时工作得非常好。后来,有一天晚上,我们试着用一块刚劈裂开的 NaCl 晶体,突然,我们记录到了我们的第一个光电子谱,谱线非常尖锐,而且有预期的强度。”

“特别尖锐的线”是由固体中原子心态能级上的电子的激发产生的。人们可以用这些线去分析样品的化学组分。六十年代初,西格巴恩和他的合作者们又进一步证明,从这些线的能量位置可以得出每种原子的化学键的详细信息。参与键合的价电子的电荷分布使心态能级相对于自由原子的值有了移动,因而修改了相应的光电子的动能。测量这些“化学位移”(通过 X 射线的吸收和发射谱已经知道),立刻成为 XPS 最初的目的。西格巴恩的仪器的信号很强,从而可能把 XPS 扩展到气相中的分子。从西格巴恩开始的三十多年的研究已经把 XPS 变成了一种尖端技术。事实上,已经分析了心态能级光电子发射过程的各个方面并用于提取信息,包括各种多体效应以及固体中体原子和表面原子间的化学位移所形成的差别等。

和 XPS 一样, UPS 的诞生也是仪器的进步促成的。重要的例子有高强度紫外灯如氦光源的发展,在源和样品之间采用无窗口的毛细连接,以及根据静电偏转原理构成的高分辨电子能量分析器等。不过,与 XPS 不同, UPS 的发展不能归功于某一组人。早期的实验揭示了紫外光电子谱与固体的能带结构之间的联系。Spicer 的三步模型对解释 UPS 曲线提供了简单的框架。这一模型把固体的光电子发射过程分成独立的三步:光激发、输运到表面和发射到真空。用这种近似可以分析影响光电子发射的许多因素,并强调了在第一步中占主导地位的基态电子结构的贡献。类似的工作还建立起了气相分子的基态电子结构及其 UPS 曲线之间的联系。

“Physics Today”上曾有几篇文章介绍 XPS 和 UPS 近年来的发展。事实上,研究人员现在已经可以控制或连续改变所有与光电子发射实验有关的参量:光子能量、方向和偏振;光电子能量、方向和自旋极化;样品的各种特征。控制和改变的参量越多,所作的测量就越好。这种灵活性和效率本身就是近代 XPS 和 UPS 状况的最好量度。

过去二十年中,仪器的惊人进步对今天的光电子发射谱术所处的先进状态起着决定性的作用。例如,在近代的角分辨光电子发射实验中,广泛使用高效率的电子探测器(如沟道分析器)是很关键的。这是一种面积灵敏的探测器,用在精密的静电分析器中,能显示光电子强度的空间分布。

仪器方面的主要进步是发展起了同步辐射作为一种可调谐的、高强度的、偏振化的紫外和 X 射线光子源。它使实验工作者可以完全控制光子参量,这对光电子发射谱术的几乎每个方面都产生了影响。例如,改变光子能量,人们可以控制光电子的逃逸深度,从而区分体电子态和表面电子态的贡献。在研究表面化学和表面物理现象(如腐蚀、催化以及界面的形成等)的实验中,广泛地采用了这一技术。当要在小的探测面积上研究光电子的角分布时,同步辐射

的强度和亮度就很重要。例如,用角分辨的光电子发射去测量晶体中的价电子的能量和 k 矢量,以得出它们的能带结构。近代的 XPS 和 UPS 技术已超出了经典范畴的电子能量的测量,进而探究电子的状态,即它们的波函数,这就使我们对电子结构有更完全的了解。

五、未 来

这一个世纪的光电子发射的最令人惊叹的一个方面是,这个领域正站在一个更新的门槛上。正在建造以磁波荡器为基础的新一代的同步辐射源,这些源将具有前所未有的强度和亮度。例如,贝克莱的 Advanced Light Source 和 Trieste 的低发射环上的波荡器都将比现有的任何软 X 射线源亮几个量级。对那些目前受到低信号严重限制的光电发射技术来说,这些新光源无疑是个福音。它们还可以使一些在现有信号强度下不能实现的新颖的光电子发射实验成为可能。

光电子的自旋极化是研究的一个方面,但目前由于信号太弱而十分困难。联邦德国的 Campagna 和他的合作者们以及其他一些小组所作的光电子自旋极化的测量,已经得出了有关固体磁性的重要信息。

由于新光源的优点,人们发展起了一些新的光电子发射技术,如光电子显微镜和时间分辨实验就是其中的两个。过去在试图实现光电子显微镜时,不能兼顾能量分辨和空间分辨两个方面,而用新光源就可以同时实现高的空间和能量分辨率。镀有多层对 X 射线有高反射率的材料仪器,可以有十分之一电子伏量级的能量分辨和几百埃量级的空间分辨率。这些仪器将能产生出样品中每种元素的化学状况的显微图。这为分子生物学、微电子学和其他学科提供了很关键的信息。对这些研究领域激发起新的激情是对赫兹发现光电效应的最好的纪念,也是光电子发射研究进入第二个世纪的最好的开始。

(陶如玉根据 Physics Today 1988 年
第 4 期第 66 页编译)