

# “电极/溶液”界面的椭圆偏振测量技术研究进展

雷惊雷, 吴良柳, 李凌杰\*, 巫生茂, 张胜涛  
(重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

**摘要:** 椭圆偏振测量技术是通过解析偏振光束在界面上或薄膜中反射或透射时偏振状态的变化, 获取界面或薄膜的厚度、复折射率等性质的一种光学方法, 是一种高灵敏度、非破坏性的原位实时表征技术, 被广泛应用于“电极/溶液”界面的研究. 本文简要介绍了椭圆偏振测量技术的基本原理及其最新发展, 并着重评述了能源电化学、材料电化学、电分析与生物电化学等领域中, 应用椭圆偏振测量技术研究“电极/溶液”界面的现状.

**关键词:** 椭圆偏振测量技术; 光谱电化学; 界面; 表面

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

“电极/溶液”界面是发生电化学反应的场所, 其结构、性质对电极过程有着直接而重要的影响, 因此获取反应过程中“电极/溶液”界面的特征及动态变化(如物质吸脱附、表面膜生成或金属溶解等), 并由此推测电化学反应机理, 是电化学研究的重要内容之一. 然而, 该界面的典型厚度属微米数量级, 并且电极处于溶液而不是真空环境中, 采用常见的高灵敏度表征方法, 如扫描电子显微镜(SEM)、X射线光电子能谱(XPS)等研究“电极/溶液”界面并不理想. 深入研究“电极/溶液”界面需有特殊的技术.

椭圆偏振测量技术(以下简称椭偏术)是通过解析偏振光束在界面上或薄膜中反射或透射时偏振状态的变化而获取界面或薄膜特性的一种光学方法<sup>[1-3]</sup>. 由于其可用于溶液环境之中, 且干扰电学信号的采集, 故可原位(*In Situ*)实时(Real Time)监测电极反应过程中界面的动态变化; 同时, 椭偏术可检测出相当于单分子层尺寸的表面膜厚度变化, 具有较高的灵敏度, 因此椭偏术在“电极/溶液”界面研究中显示出了不可替代的优势, 是最早应用于电化学研究的原位光学方法<sup>[1,4-5]</sup>. 本文在简介椭偏术原理的基础上, 结合该技术的发展, 着重介绍了能源电化学、材料电化学、电分析与生物电化学等领域中应用椭偏术研究“电极/溶液”界面的现状.

## 1 方法原理及发展

以经典的“环境媒质-薄膜-基底”单层膜系统为例, 简述椭偏术的基本原理. 当一束波长为  $\lambda$  的线偏振光以角度  $\varphi_0$  入射到薄膜(均匀平整, 厚度为  $d$ )表面时, 光波的电矢量可分解为平行于入射面的  $P$  分量和垂直于入射面的  $S$  分量(分别称为  $P$  波和  $S$  波).  $P$  波、 $S$  波在媒质-薄膜、薄膜-基底界面将发生多次反射和折射, 如图1所示:

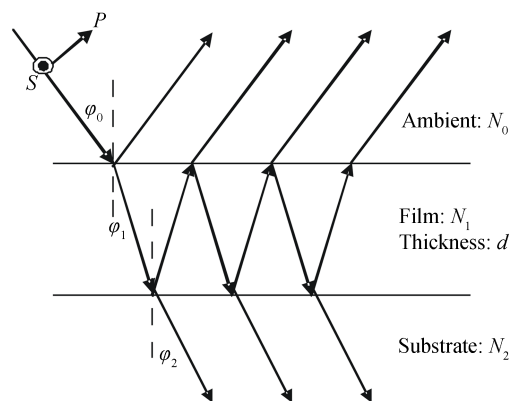


图1 椭偏术基本原理(单层膜模型)

Fig. 1 Sketch of single film model of ellipsometry

据光的折射定律和 Fresnel 反射公式, 可用如下公式描述  $P$  波和  $S$  波的复振幅反射系数  $\tilde{R}_p$  和  $\tilde{R}_s$ <sup>[1,3]</sup>:

收稿日期: 2012-06-04, 修订日期: 2012-06-30 \* 通讯作者, Tel: 15023661557, E-mail: LJLi@cqu.edu.cn

国家自然科学基金(No. 20803097), 重庆市科学基金(No. CSTC2009BA4023, No. CSTC2011AB4056)和中央高校基本科研业务费(No. CDJZR10220005, No. CDJRC10220002)资助

$$\tilde{R}_p = \frac{r_{01,p} + r_{12,p} e^{-i2\beta}}{1 + r_{01,p} r_{12,p} e^{-i2\beta}} \quad (1)$$

$$\tilde{R}_s = \frac{r_{01,s} + r_{12,s} e^{-i2\beta}}{1 + r_{01,s} r_{12,s} e^{-i2\beta}} \quad (2)$$

式中,  $r_{01,p}$ 、 $r_{12,p}$ 、 $r_{01,s}$ 、 $r_{12,s}$  分别是  $P$  波和  $S$  波在“基底/薄膜”和“薄膜/环境”界面的 Fresnel 反射系数,  $\beta$  为反射波在薄膜内传播时所发生的相位变化,  $N_0$ 、 $N_1$  和  $N_2$  ( $N = n - ik$ , 其中  $n$  和  $k$  分别为折射率和消光系数,  $i$  为虚数单位) 分别表示环境媒质、薄膜和基底的复折射率:

$$r_{01,p} = \frac{N_1 \cos \varphi_0 - N_0 \cos \varphi_1}{N_1 \cos \varphi_0 + N_0 \cos \varphi_1} \quad (3)$$

$$r_{12,p} = \frac{N_2 \cos \varphi_1 - N_1 \cos \varphi_2}{N_2 \cos \varphi_1 + N_1 \cos \varphi_2} \quad (4)$$

$$r_{01,s} = \frac{N_0 \cos \varphi_0 - N_1 \cos \varphi_1}{N_0 \cos \varphi_0 + N_1 \cos \varphi_1} \quad (5)$$

$$r_{12,s} = \frac{N_1 \cos \varphi_1 - N_2 \cos \varphi_2}{N_1 \cos \varphi_1 + N_2 \cos \varphi_2} \quad (6)$$

$$\beta = 2\pi \left( \frac{d}{\lambda} \right) (N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

令  $\tilde{R}_p$  和  $\tilde{R}_s$  的比值为复反射率  $\rho$  并进行简化:

$$\rho = \frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s} = \frac{|R_p|}{|R_s|} e^{i(\Delta_p - \Delta_s)} = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (8)$$

此式即著名的 Drude 方程, 式中  $\tan \psi$  和  $\Delta$  分别代表反射前后  $P$  波、 $S$  波振幅比之比和相位差之差<sup>[1,3]</sup>.

$\psi$  和  $\Delta$  可由椭圆偏振仪(椭偏仪)直接测量. 在已知  $\psi$ 、 $\Delta$ 、 $N_0$ 、 $N_2$ 、 $\lambda$  及  $\varphi_0$  的条件下, 求解 Drude 方程可获知薄膜样品的折射率  $n_1$ 、消光系数  $k_1$  和厚度  $d$  等参数值. 然而, 仅根据 1 个 Drude 方程无法同时获得 3 个未知数( $n_1$ 、 $k_1$  和  $d$ ) 的确切值. 为减小这种求解的不确定性, 逐渐发展多波长的椭偏光谱测量技术 (Spectroscopic Ellipsometry, SE)<sup>[2-3]</sup> 或变入射角 (Variable Angle) 椭偏术<sup>[6]</sup>. 目前 SE 仪器单次采集全波长光谱所需时间已从早期的数秒缩短至数十毫秒, 时间分辨率大大提高<sup>[2,7]</sup>, 并已成功应用于某些快速电化学反应过程的研究<sup>[8-11]</sup>.

在拓展测量波长的同时, 椭偏仪也不断开发出新功能. 如利用红外光谱对分子结构敏感的特性, 将红外光谱技术 (IR) 和 SE 相结合, 发展出红外椭偏光谱测量技术 (IRSE)<sup>[2-3]</sup>. IRSE 可高效、灵敏、精确测量表面膜组成、分子结构以及厚度等参数, 在

电化学领域已被应用于金属腐蚀与防护和传感器领域<sup>[12-15]</sup>. 另外, 全内反射椭偏光谱测量技术 (Total Internal Reflection Ellipsometry, TIRE) 结合了全内反射技术和 SE, 其光束从样品背面入射, 不通过反应介质, 故 TIRE 可用于不透明介质的测量, 既保留了传统 SE 的高灵敏性与高精度度, 又降低了对测量环境的要求<sup>[16]</sup>. TIRE 已经成功应用于电化学研究之中, 如用于原位监控金属的腐蚀过程<sup>[17]</sup>. 近年来, 基于 CCD 摄像和计算机图形处理等技术还发展出了光学椭偏成像技术 (Imaging Ellipsometry, IE). IE 采用扩展光束取代传统的窄光束以扩大光照射的样品面积, 同时使用高空间分辨的 CCD 检测器可采集多个点的光学信号, 从而可以大面积地、以图像形式直观地显示多个样品点的测试结果<sup>[18-19]</sup>. 目前报道的 IE 的最高空间分辨率为  $0.5 \mu\text{m}$ , 可对  $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$  面积进行面扫描<sup>[20]</sup>, 并且已有成功应用 IE 进行电化学研究的实例报道<sup>[21]</sup>.

随着现代计算机技术的发展, 椭偏术数据处理技术也有了快速进步. 因 Drude 方程是包含超越函数的非线性方程, 不能直接求解而只能基于多变量寻优算法进行数值拟合, 算法复杂且计算量大. 尤其在电化学反应体系中, 表面膜成分复杂、各物质分布不均且其界面不明显, 求解甚为困难. 在计算机技术不发达的年代, 为减少拟合的参数数目、缩短计算时间, 只能大幅度简化模型 (每增加 1 层膜, 会增加 3 个未知数: 该膜层的  $n$ 、 $k$ 、 $d$ ). 现代计算机运算速度快、内存大, 且数值拟合和多变量寻优的新算法层出不穷, 可引入多层膜、有效介质膜 (EMA)、梯度膜 (Graded)、各向异性膜 (Biaxial)、非理想性膜 (Non-ideal) 等复杂膜结构, 建立复杂的光学模型更好地解析实验数据<sup>[13,14,15,22]</sup>. 同时, 各仪器公司也推出了商品化的数据分析软件, 不再需要研究者自己编程解析数据, 提高工作效率的同时也增大了分析结果的可靠性, 极大地促进了椭偏术的推广普及.

另外, 其它现代表征技术的发展、应用为建立合理的光学模型、可靠地解析椭偏术实验数据提供了有力支持. 如可采用扫描电子显微镜 (SEM)<sup>[23]</sup> 或透射电子显微镜 (TEM)<sup>[14]</sup> 确定膜层的结构, 进而建立确切描述实际结构的光学模型; 还可采用 X 光电子能谱 (XPS) 检测膜层的成分<sup>[24]</sup>, 进而根据光学手册查得该物质的复折射率; 也可采用原子力显微镜 (AFM) 测量样品表面的粗糙度作为光学模型中

的表面层厚度<sup>[14, 25-26]</sup>. 当采用上述表征方法预先获取膜层信息, 就可建立精确的光学模型或减少拟合的参数数量, 从而极大提高椭圆偏振拟合结果的可靠性, 因此当前椭圆偏振术的相关研究中, 越来越多地联用了多种表征技术.

## 2 在“电极/溶液”界面研究中的典型应用

“电极/溶液”界面是电化学研究的核心问题之一, 椭圆偏振术应用于这个领域的基础研究已有总结<sup>[2, 27]</sup>. 本文将重点评述能源电化学、材料电化学、电分析与生物电化学等领域中应用椭圆偏振术研究“电极/溶液”界面的现状.

### 2.1 能源电化学

能源问题是世界各国都密切关注的可持续发展战略问题, 新型化学电源作为一种清洁能源而倍受青睐. 目前最受关注的新型化学电源有太阳能电池、锂离子电池和燃料电池等, 椭圆偏振在上述电池的研究中都得到了广泛应用.

制备厚度适当的宽吸收光谱、高消光系数、高化学稳定性、易加工和低成本的光伏材料是提高太阳能电池效率的关键. 椭圆偏振可同时高精度地测量材料厚度和复折射率, 已经成为表征光伏材料的重要方法. 如 Fujiwara 课题组<sup>[28]</sup>基于 SE 测量, 计算出多晶  $\text{Mg}_2\text{Si}$  材料的带隙为 0.7 eV, 并且在较宽的波长范围内具有较大的消光系数, 由此推断  $\text{Mg}_2\text{Si}$  是一种较理想的太阳能电池的底层材料. 同时, 在解析 SE 数据的过程中, 需要建立合理的光学模型, 由此可推算出光伏材料的结构信息. Fujiwara 课题组<sup>[29]</sup>利用非均匀多层有效介质近似模型, 计算了  $\alpha\text{-Si:H/SnO}_2\text{:F}$  太阳能电池中  $\text{SnO}_2\text{:F}$  层和  $\alpha\text{-Si:H}$  层之间的过渡层厚度及组成, 其结果与 TEM 观察的结果非常符合, 从而建立了一种表征  $\alpha\text{-Si:H}$  太阳能电池结构的方法. 另外, 基于椭圆偏振术对材料厚度和复折射率的表征结果, 还可对太阳能电池的制备条件进行优化与监控. 如 Jeong 课题组<sup>[30]</sup>针对  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  薄膜太阳能电池中的 Mo 背电极, 采用 SE 等多种现代方法, 研究了直流溅射沉积条件与 Mo 电极薄膜结构之间的关系, 为优化制备工艺、提高电池性能提供了依据.

椭圆偏振术也长期应用于锂离子电池的研究. 锂离子电池中, 电极材料表面包覆着固体电解质界面 (Solid Electrolyte Interphase, SEI) 层, 该 SEI 层可隔

离电解液和电极材料, 直接影响锂离子电池的循环寿命、稳定性和安全性等, 但其典型厚度为纳米级, 难以用其它方法进行原位研究. McLarnon 课题组<sup>[26, 31-32]</sup>及 Dahn 课题组<sup>[33]</sup>采用原位椭圆偏振术研究了 NG (Natural Graphite)、HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite)、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\alpha\text{-Si}$ 、TiN 等多种电极材料表面 SEI 层的生长过程. Kostecki 课题组<sup>[34]</sup>研究了电解液  $\text{LiPF}_6$  的分解机理. 这些研究有助于深入理解 SEI 层的形成、性质以及对电池性能的影响. 椭圆偏振术也被用于研究锂离子电池电极材料的合成. 如 Sanchez 课题组应用原位热椭圆偏振分析术 (Thermal Ellipsometric Analyses, TEA)<sup>[35]</sup>研究了软模板法合成  $\text{NbVO}_5$  介孔薄膜正极材料的过程<sup>[36]</sup>, 探明了表面活性剂随温度升高的分解过程和材料的结晶过程, 对  $\text{NbVO}_5$  介孔薄膜正极材料的制备和应用具有重要的指导意义.

近年来椭圆偏振术逐渐应用于燃料电池研究. 如 Thery 课题组<sup>[37]</sup>采用椭圆偏振术测量了等离子增强化学气相沉积法 (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) 制备的聚合物质子交换膜的厚度及光学常数, 并以燃料电池的电池输出功率和反应气体的渗透性能为指标评价了膜的性能, 椭圆偏振术提供的信息为优化工艺提供了指导.

椭圆偏振术也用于其它电池的研究. 如 McLarnon 课题组<sup>[38]</sup>采用原位椭圆偏振术发现, 当电流密度为  $0.30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  时可沉积出均匀致密的  $\text{Ni(OH)}_2$  薄膜, 这种  $\text{Ni(OH)}_2$  薄膜已作为高性能可充电碱性电池的正极活性材料. 作者课题组<sup>[39-40]</sup>用原位椭圆偏振术研究了  $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$  电极的电化学储能反应以及离子注入修饰电极对电极充电效率的影响, 发展出原位掠射椭圆偏振术<sup>[41]</sup>, 并研究了泡沫 Ni 镀 Zn 多孔电极在碱性溶液中的电化学行为<sup>[42]</sup>, 为有效改善碱性 Zn 电池的性能提供了依据.

### 2.2 材料电化学

随着电化学和材料学科的相互交叉渗透, 材料电化学成为电化学研究中最活跃的新领域之一, 材料的制备、修饰和表征越来越多地采用了电化学方法. 椭圆偏振术作为一种高灵敏度的原位表征方法, 在材料电化学研究中发挥了重要作用.

金属作为最常见的电极材料, 在阳极过程中其表面往往会溶解或生成钝化膜, 这种表面发生微小变化的过程特别适合采用椭圆偏振术进行研究. 如 1935 年 Tronstad<sup>[9]</sup>应用椭圆偏振术研究了纯 Fe 表面钝

化膜的生成,这是最早的光谱电化学报道,也是最早的椭偏术应用于电化学的报道.从此,椭偏术成为研究金属腐蚀与防护的有力工具而被沿用至今,其研究方法已相当成熟<sup>[27,43-45]</sup>.另外,IRSE<sup>[12-15]</sup>和TIRE<sup>[16-17]</sup>等椭偏术的最新技术也往往被率先应用于金属的腐蚀和防护研究之中.近年来,阳极氧化已由单一金属表面装饰、防护技术拓展为重要的电化学制备技术.如制备多孔阳极氧化 Al 作为有序纳米材料的模板<sup>[46-47]</sup>,椭偏术从不间断为深入阐释 Al 氧化机理、改善氧化工艺条件提供了重要信息<sup>[10,48-49]</sup>.我国在上世纪 70 年代初开始进行椭偏术相关研究,并很快引入到金属腐蚀与防护的相关研究之中,重庆大学<sup>[9-11,44,50]</sup>、厦门大学<sup>[51]</sup>、北京钢铁学院(现北京科技大学)<sup>[52-53]</sup>、中国科学院上海冶金研究所(现中国科学院上海微系统与信息技术研究所)<sup>[54-55]</sup>、中国科学院金属腐蚀与防护研究所(现中国科学院金属研究所)<sup>[56]</sup>、清华大学<sup>[57]</sup>等机构都开展了卓有成效的研究,取得了令人瞩目的成果.

与阳极过程发生氧化反应相反,阴极过程中电极上发生还原反应,这往往导致有物质沉积于电极表面(如金属电镀就是一个典型阴极过程),从而改变电极表面物质的组成和厚度,因此椭偏术也大量应用于阴极过程的研究.如 Muller<sup>[58]</sup>采用原位椭偏术研究了 Pb 在 Ag 和 Cu 表面的欠电位沉积过程,基于单层膜、岛状膜及有效介质膜等结构单元建立了多种光学模型解析数据,比较了模型对解析结果的影响并强调了合理建立光学模型的重要性,进一步促使人们更关注数据解析过程以获得更可靠的椭偏结果.椭偏术也被用于研究合金和氧化物的沉积,如 Ohtsuka 课题组<sup>[59]</sup>采用原位椭偏术结合其它现代表面表征技术研究了在 Au 电极表面电沉积 Zn-Ni 合金的过程,推测 Zn 优先沉积的机理,为探明金属共沉积、欠电位沉积等现象提供了重要信息.作者课题组<sup>[24]</sup>采用椭偏术研究了在 Ni 基底上电沉积 Cu<sub>2</sub>O 的过程,通过建立“空气-Cu<sub>2</sub>O 层-Cu<sub>2</sub>O/Ni 过渡层-Ni”4 层膜模型并借助梯度有效介质近似解析了光谱数据,发现膜层厚度随沉积时间成线性增长关系,从而深化了对该体系的沉积动力学的认识.

### 2.3 电分析与生物电化学

电分析化学是依据电化学和分析化学原理、方法获取物质含量及状态信息的学科,是电化学的重要分支.早期的电分析化学往往采用简单电极直接

测量溶液中物质含量,但因其不涉及“电极/溶液”界面性质的改变,椭偏术很少得到直接应用.

黄宗卿等将溶液中离子通过沉积等方法富集在电极表面后,进行溶出伏安测量的同时采集原位椭偏数据,进而基于自己提出的椭偏分析新物理量“光学参量变化率(VOP)”<sup>[60]</sup>,测定了溶液中痕量 Ag<sup>[61]</sup>、Cu<sup>[62]</sup>、Ni<sup>[63]</sup>等离子的浓度,结果表明,椭偏术测定精度与传统电分析方法结果相当且具有更优的检出限.这些研究展示了椭偏术应用于电分析化学领域的一条新途径.

椭偏术在电分析领域的另一应用是利用其对界面结构敏感的特性对电极进行表征,如对化学修饰电极(CME)的表征.CME 是将具有优良化学性质的分子、离子、聚合物以化学薄膜的形式固定在电极表面,使电极具有某种特定的化学和电学性质,是当前电分析化学的前沿和热点.其中自组装单层膜(SAMs)电极因高度有序、稳定和重现性好而倍受青睐<sup>[64]</sup>.化学修饰膜在电极表面的厚度、覆盖量、缺陷分布等是电极的最重要参数,直接决定了电极性能.高灵敏度和非破坏性的椭偏术已被广泛应用于 CME 的表征.如 Porter 课题组<sup>[65]</sup>和 Whitesides 课题组<sup>[66]</sup>针对硫醇分子在 Au 电极表面的自组装过程,采用椭偏、IR、XPS、SEM 等技术系统地考察了硫醇碳链的碳原子数量、自组装时间及溶剂等因素对化学修饰膜厚度以及对电化学响应信号强度的影响规律,深入研究了自组装动力学.该研究方法一直沿用至今<sup>[67-68]</sup>.作者课题组<sup>[69]</sup>采用原位椭偏术对六氰合铁酸锰修饰 Pt 电极进行了表征,特别考察了原位掠射椭偏术<sup>[41]</sup>应用于化学修饰电极研究的可能性.

CME,尤其 SAMs 电极,能在分子水平上有序组装于电极界面,控制界面微结构和宏观电极响应之间的关系,对长程界面电子转移、电催化、分子识别及构造新型传感器方面具有重要意义,因此常用于模拟生物膜与生物界面的多种复杂现象(如物质跨膜传输、生物电的传递等)以及制作电化学生物传感器,椭偏术的应用范围也随之逐渐拓展到生物电化学领域<sup>[4,70-74]</sup>.

### 3 结 语

椭偏术具有高灵敏度、非破坏性等优点,已成为一种有力的“电极/溶液”界面的原位实时研究手段.然而,椭偏术目前还存在着空间分辨率稍低、数据处理过程对光学模型依赖性强等问题.结合椭偏

术和 AFM 的扫描近场椭圆偏显微术(Scanning Near-Field Ellipsometer Microscopy, SNEM)<sup>[75]</sup> 突破了光衍射的限制,将空间分辨率提高至光波长的 1/10,从而可用于纳米材料的研究.此外,作者课题组将运用分形理论分析椭圆偏实验数据,从而在一定程度上解决其光学模型依赖性问题,相关研究目前正在进行中.作者相信,随着光学理论的发展、椭圆偏的改进、计算软件的完善以及与其它分析方法的密切结合,椭圆偏术必将日趋完善,在各个研究领域发挥越来越大的作用.

### 参考文献(References):

- [1] Azzam R M A, Bashara N M. Ellipsometry and polarized light[M]. New York: North-Holland Publishing Co., 1977: 270.
- [2] Fujiwara H. Spectroscopic ellipsometry: Principles and applications[M]. West Sussex: John Wiley & Sons, Inc., 2007: 1.
- [3] Tompkins H G, Irene E A. Handbook of ellipsometry[M]. New York: William Andrew, Inc., 2005: 1.
- [4] Huang Z Q(黄宗卿), Zhang S T(张胜涛), Xie S F(谢上芬), et al. Spectroellipsometric studies on electrochemistry and its application[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 1999, 5(3): 247-253.
- [5] Tronstad L. The validity of Drude's optical method of investigating transparent films on metals[J]. Transactions of the Faraday Society, 1935, 31(2): 1151-1158.
- [6] Sayder P G, Rost M C, Buabbud G H, et al. Variable angle of incidence spectroscopic ellipsometry-application to GAAS-ALXGA1-XAS multiple heterostructures[J]. Journal of Applied Physics, 1986, 60(9): 3293-3302.
- [7] Okabe H, Hayakawa M, Matoba J, et al. Error-reduced channeled spectroscopic ellipsometer with palm-size sensing head[J]. Review of Scientific Instruments, 2009, 80(8): 0831041.
- [8] Schaftinghen T V, Joiret S, Deslouis C, et al. *In situ* Raman spectroscopy and spectroscopic ellipsometry analysis of the iron/polypyrrole interface[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(39): 14400-14409.
- [9] Li L J(李凌杰), Lei J L(雷惊雷), He D H(贺东海), et al. Study on corrosion of magnesium alloy in simulated cooling water with *in situ* spectroscopic ellipsometry[J]. Corrosion Science and Protection Technology(腐蚀科学与防护技术), 2009, 21(3): 236-238.
- [10] Lei J L(雷惊雷), Zhang L N(张李娜), Li L J(李凌杰), et al. *In situ* ellipsometric study on initial stages of porous anodization of aluminum [J]. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2010, 26(9): 2392-2396.
- [11] Li L J, Lei J L, Yu S H, et al. *In situ* ellipsometric studies of formation kinetics of rare earth metal conversion coatings on magnesium alloy[J]. Physica Status Solidi C, 2008, 5(5): 1308-1311.
- [12] Meuse C W. Infrared spectroscopic ellipsometry of self-assembled monolayers[J]. Langmuir, 2000, 16(24): 9483-9487.
- [13] Sun G G, Hovestadt M, Zhang X, et al. Infrared spectroscopic ellipsometry (IRSE) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) monitoring the preparation of maleimide-functionalized surfaces: From Au towards Si(111)[J]. Surface and Interface Analysis, 2011, 43(9): 1203-1210.
- [14] Camestrini P, Bohm S, Schram T, et al. Study of the formation of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminum alloy using spectroscopic ellipsometry[J]. Thin Solid Films, 2002, 410(1/2): 76-85.
- [15] Franquet A, Terryn H, Vereecken J. Composition and thickness of non-functional organosilane films coated on aluminium studied by means of infra-red spectroscopic ellipsometry[J]. Thin Solid Films, 2003, 441(1/2): 76.
- [16] Balevicius Z, Vaicikauskas V, Babonas G J. The role of surface roughness in total internal reflection ellipsometry of hybrid systems[J]. Applied Surface Science, 2009, 256(3): 640-644.
- [17] Poksinski M, Dzuho H, Arwin H. Copper corrosion monitoring with total internal reflection ellipsometry[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(11): B536-B539.
- [18] Asinovski L, Beaglehole D, Clarkson M T. Imaging ellipsometry: Quantitative analysis[J]. Physica Status Solidi A, 2008, 205(4): 764-771.
- [19] Wurstbauer U, Röling C, Wurstba U, et al. Imaging ellipsometry of grapheme[J]. Applied Physics Letters, 2010, 97(23): 231901.
- [20] Zhan Q W, Leger J R. High-resolution imaging ellipsometer[J]. Applied Optics, 2002, 41(22): 4443-4450.
- [21] Ratcliff E L, Hillier A C. Directed electrodeposition of polymer films using spatially controllable electric field gradients[J]. Langmuir, 2007, 23(19), 9905-9910.
- [22] Li W(李威), Jin C Y(金承钰). Analytical approach and methods for ellipsometry on thin film[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2010, 27(1): 66-76.
- [23] McLaughlin D V P, Pearce J M. Analytical model for the optical functions of indium gallium nitride with application to thin film solar photovoltaic cells[J]. Materials Sci-

- ence and Engineering B, 2012, 177(2): 239-244.
- [24] Feng X S(封雪松), Lei J L(雷惊雷), Chen A X(陈爱祥), et al. Ellipsometric study on colored electroplating of cuprous oxide on Ni substrate[J]. Journal of Electrochemistry (电化学) 2009, 15(3): 310-314.
- [25] Hauffman T, Lokeren L V, Willem R, et al. *In situ* study of the deposition of (ultra) thin organic phosphonic acid layers on the oxide of aluminum[J]. Langmuir, 2012, 28(6): 3167-3173.
- [26] Kostecki R, Kong F P, Matsuo Y, et al. Interfacial studies of a thin-film  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$  electrode[J]. Electrochimica Acta, 1999, 45(1/2): 225-233.
- [27] Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical methods: Fundamentals and applications[M]. 2nd Ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001: 684.
- [28] Kato T, Sago Y, Fujiwara H. Optoelectronic properties of  $\text{Mg}_2\text{Si}$  semiconducting layers with high absorption coefficients [J]. Journal of Applied Physics, 2011, 110(6): 063723.
- [29] Akagawa M, Fujiwara H. High-precision characterization of textured  $\alpha\text{-Si:H/SnO}_2\text{:F}$  structures by spectroscopic ellipsometry[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 110(7): 073518.
- [30] Yoon J H, Cho S, Kim W M, et al. Optical analysis of the microstructure of a Mo back contact for  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  solar cells and its effects on Mo film properties and Na diffusivity[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, 95(11): 2959-2964.
- [31] Kong F, Kostecki R, Nadeau G, et al. *In situ* studies of SEI formation[J]. Journal of Power Sources. 2001, 97-98(1): 58-66.
- [32] Lei J L, Li L J, Kostecki R, et al. Characterization of SEI layers on  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathodes with *in situ* spectroscopic ellipsometry [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(4): A774-A777.
- [33] McArthur M A, Trussler S, Dahn J R. *In situ* investigations of SEI layer growth on electrode materials for lithium-ion batteries using spectroscopic ellipsometry [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(3): A198-A207.
- [34] Lux S F, Lucas I T, Pollak E, et al. The mechanism of HF formation in  $\text{LiPF}_6$  based organic carbonate electrolytes [J]. Electrochemistry Communications, 2012, 14(1): 47-50.
- [35] Bass J D, Grosso D, Boissiere C, et al. Pyrolysis, crystallization, and sintering of mesostructured titania thin films assessed by *in situ* thermal ellipsometry[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(25), 7882-7897.
- [36] Krins N, Bass John, Grosso D, et al.  $\text{NbVO}_5$  mesoporous thin films by evaporation induced micelles packing: Pore size dependence of the mechanical stability upon thermal treatment and Li insertion/extraction[J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(18): 4124-4131.
- [37] Thery J, Martin S, Faucheux V, et al. Fluorinated carboxylic membranes deposited by plasma enhanced chemical vapour deposition for fuel cell applications[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(17): 5573-5580.
- [38] Kong F, Kostecki R, McLarnon F, et al. Spectroscopic ellipsometry of electrochemical precipitation and oxidation of nickel hydroxide films[J]. Thin Solid Films, 1998, 313-314(1): 775-780.
- [39] Zhang S T(张胜涛), Huang Z Q(黄宗卿). Study on transformation between  $\text{Ni(OH)}_2$  and  $\text{NiOOH}$  by ellipsometric spectrometry with wavelength sweep[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学), 1994, 22(12): 1193-1196.
- [40] Zhang S T(张胜涛), Huang Z Q(黄宗卿). Effect of cobalt ion implantation on behavior of  $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$  electrode[J]. Journal of Chongqing University (Natural Science Edition) (重庆大学学报, 自然科学版), 1994, 17(6): 74-77.
- [41] Li N B(李念兵), Tang C Y(陶长元), Zhang S T(张胜涛), et al. Study on properties of surface solution layer of  $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]/\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$  with graze ellipsometry[J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 1998, 14(7): 654-658.
- [42] Li L J(李凌杰), Zhang S T(张胜涛), Li D(李荻), et al. Study on electrochemical performance of zinc-plated foam nickel electrode in alkaline solution[J]. Chinese Journal of Power Sources (电源技术), 2000, 24(6): 330-332.
- [43] Dardona S, Chen L, Kryzman M, et al. Polarization controlled kinetics and composition of trivalent chromium coatings on aluminum[J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(16): 6127-6131.
- [44] Lei J L(雷惊雷), Zheng S(郑莎), Li L J(李凌杰), et al. Applications of ellipsometry in corrosion and protection of metals[J]. Corrosion Science and Protection Technology (腐蚀科学与防护技术), 2012, 24(2): 91-94.
- [45] Ohtsuka T, Hyono A, Sasaki Y. Potential modulation reflectance of passivated type 304 stainless steel in sulfuric acid solution[J]. Electrochimica Acta, 2012, 60(1): 384-391.
- [46] Keller F, Hunter M S, Robinson D L. Structural features of oxide coating on aluminum[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1953, 100(9): 411-419.

- [47] Masuda H, Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina[J]. Science, 1995, 268(5216): 1466-1468.
- [48] Dell'Oca C J, Fleming P J. Initial stages of oxide growth and pore initiation in the porous anodization of aluminum[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1976, 123(10): 1487-1493.
- [49] Schnyder B, Kötzt, R. Spectroscopic ellipsometry and XPS studies of anodic aluminum oxide formation in sulfuric acid[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1992, 339(1/2): 167-185.
- [50] Huang Z Q (黄宗卿). Application of ellipsometry to the study of corrosion of metals[J]. Journal of Chongqing University(Natural Science Edition)(重庆大学学报,自然科学版), 1980, 3(2): 72.
- [51] Chen S P(陈声培). Investigation of growth of anodic alumina film with *in situ* ellipsometry[J]. University Chemistry(大学化学), 1996, 11(5):42-44.
- [52] Chen X P(陈小平), Li H Q(李辉勤), Guo J J(过家驹). The application of ellipsometry to the study of the metallic corrosion[J]. Journal of Beijing University of Iron and Steel Technology(北京钢铁学院学报), 1984, 6 (3): 83-91.
- [53] Guo J J(过家驹), Li H Q(李辉勤), Chen X P(陈小平). Microelectrochemical behaviour and change of the passive film thickness with crevice of the crevice corrosion of stainless steel[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection(中国腐蚀与防护学报), 1985, 5(2): 92-99.
- [54] Zhou Q C(周庆初), Xu N X(徐乃欣), Shi S T(石声泰). An ellipsometric study of passive films formed on duplex stainless steel in chloride solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection(中国腐蚀与防护学报), 1986, 6(4): 255-263.
- [55] Zhou Q C(周庆初), Xu N X(徐乃欣), Shi S T(石声泰). An ellipsometric study of passive films formed on Nickel in boric acid-borax solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection(中国腐蚀与防护学报), 1990, 10(4): 287-296.
- [56] Han W A(韩文安), Zou F(邹锋). Feature of multi-layer chemical conversion film on brass[J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1993, 29(4): 148-152.
- [57] Sui S F (隋森芳), Chen H M (陈鹤鸣). An ellipsometry study of the properties of very thin passive film on 1Cr18Ni9Ti steel [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection(中国腐蚀与防护学报), 1984, 4(1): 53-60.
- [58] Muller R H, Farmer J C. Macroscopic optical model for the ellipsometry of an underpotential deposit: Lead on copper and silver[J]. Surface Science, 1983, 135 (1/3): 521-531.
- [59] Ohtsuka T, Komori A. Study of initial layer formation of Zn-Ni alloy electrodeposition by *in situ* ellipsometry[J]. Electrochimica Acta, 1998, 43(21/22): 3269-3276.
- [60] Huang Z Q, Ord J L. An optical study of iron electrode in alkaline electrolyte[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1985, 132(1): 24-28.
- [61] Ran Y C(冉迎春), Xie S F(谢上芬), Yang Y R(杨雨如), et al. Investigation on the ellipsometry for determination of silver in comparison with anodic stripping voltammetry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学), 1997, 25(7): 807-810.
- [62] Zhu W(朱伟), Yang Y R(杨雨如), Huang Z Q(黄宗卿). Simultaneously quantitative analysis of copper and silver through electrochemical stripping ellipsometry[J]. Chemical Research and Application (化学研究与应用), 1998, 10(3): 294-297.
- [63] Zhu W(朱伟), Yang Y R(杨雨如), Huang Z Q(黄宗卿). Investigation on the ellipsometry for the detection of nickel through anodic stripping voltammetry [J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 1998, 4(1): 106-110.
- [64] Dong S J(董绍俊), Che G L(车广礼), Xie Y W(谢远武). Chemically modified electrodes(化学修饰电极)[M]. 2nd Ed. Beijing: Science Press, 2003: 1.
- [65] Porter M D, Bright T B, Allara D L, et al. Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of *n*-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry [J]. Journal of the American Chemical Society, 1987, 109(12): 3559-3568.
- [66] Wasserman S R, Whitesides G M, Tidswell I M, et al. The structure of self-assembled monolayers of alkylsiloxanes on silicon: A comparison of results from ellipsometry and low-angle X-ray reflectivity[J]. Journal of the American Chemical Society, 1989, 111(15): 5852-5861.
- [67] Han Y, Noguchi H, Sakaguchi K, et al. Formation process and solvent-dependent structure of a polyproline self-assembled monolayer on a gold surface[J]. Langmuir, 2011, 27(19): 11951-11957.
- [68] Rodenhausen K B, Duensing B A, Kasputis T, et al. *In situ* monitoring of alkanethiol self-assembled monolayer chemisorption with combined spectroscopic ellipsometry and quartz crystal microbalance techniques[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(9): 2817-2820.



- [69] Xue M Y(薛茗月), Zhan Z H(湛志华), Zhang S T(张胜涛). Characterization of manganese/chromium hexacyanoferrate modified electrode with *in situ* ellipsometry [J]. Journal of Guilin Normal College (桂林师范高等专科学校学报), 2009, 23(1): 171-173.
- [70] Cabrita J F, Viana A S, Montforts F P, et al. Mixed self-assembled monolayers of Co-porphyrin and *n*-alkane phosphonates on gold [J]. Surface Science, 2011, 605 (15/16): 1412-1419.
- [71] Pedano M L, Pietrasanta L I, Teijelo M L, et al. Characterization of DNA layers adsorbed on glassy carbon electrodes[J]. Electroanalysis, 2008, 20(7): 739-749.
- [72] Thiagarajan S, Tsai T H, Chen S M. Easy modification of glassy carbon electrode for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2009, 24(8):2712-2715.
- [73] Deveci P, Taner B, Üstündağ Z, et al. Synthesis, enhanced spectroscopic characterization and electrochemical grafting of N-(4-aminophenyl)aza-18- crown-6: Application of DEPT, HETCOR, HMBC-NMR and X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Journal of Molecular Structure, 2010, 982(1/3): 162-168.
- [74] Oztekin Y, Yazicigil Z. Surface modification and characterization of phenanthroline nanofilms on carbon substrate [J]. Surface and Interface Analysis, 2011, 43 (5): 923-930.
- [75] Tranchida D, Diaz J, Schön P, et al. Scanning near-field ellipsometry microscopy: Imaging nanomaterials with resolution below the diffraction limit[J]. Nanoscale, 2011, 3(1): 233-239.

## Applications of Ellipsometry in the Investigations of Electrode-Solution Interface

LEI Jing-lei, WU Liang-liu, LI Ling-jie\*, WU Sheng-mao, ZHANG Sheng-tao

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** Ellipsometry is an optical technique with high-sensitivity to quantitatively obtain surface/interface properties such as thickness and refractive index by analyzing the changes in polarized light reflected from the surface/interface. Its noncontacting and nondestructive nature makes it possible to acquire the *in situ* real-time information of the change at the surface/interface. Therefore, ellipsometry has been used widely in the electrochemical investigations. In this paper, based on the brief introduction of the measurement principle of ellipsometry, the current progress and the future trends of ellipsometry in electrochemistry are discussed. The applications of ellipsometry in the fields of conversion and storage of electrochemical energy, electrochemistry of materials science, electroanalysis and bioelectrochemistry are reviewed.

**Key words:** ellipsometry; spectroelectrochemistry; interface; surface