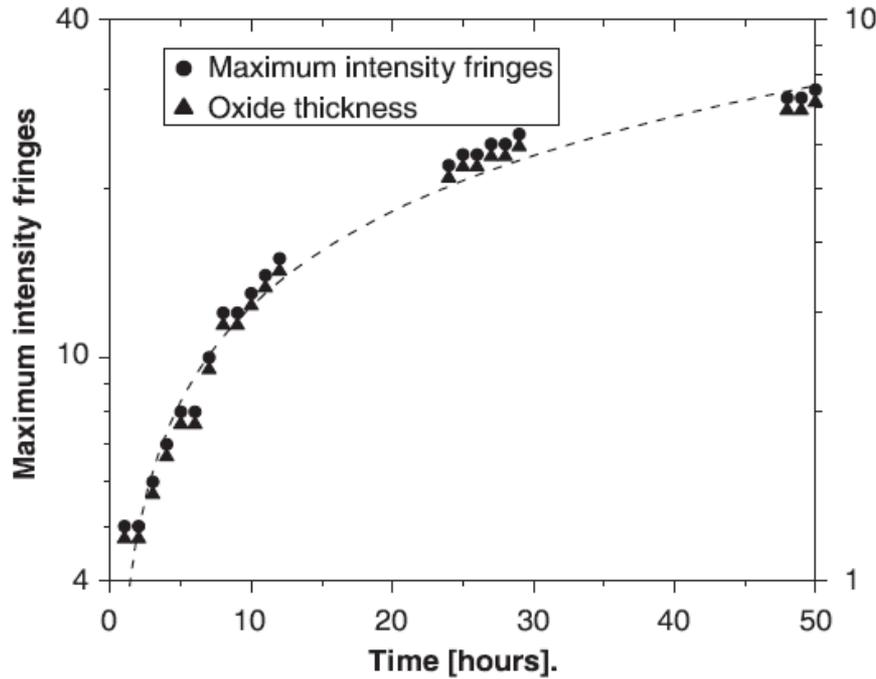


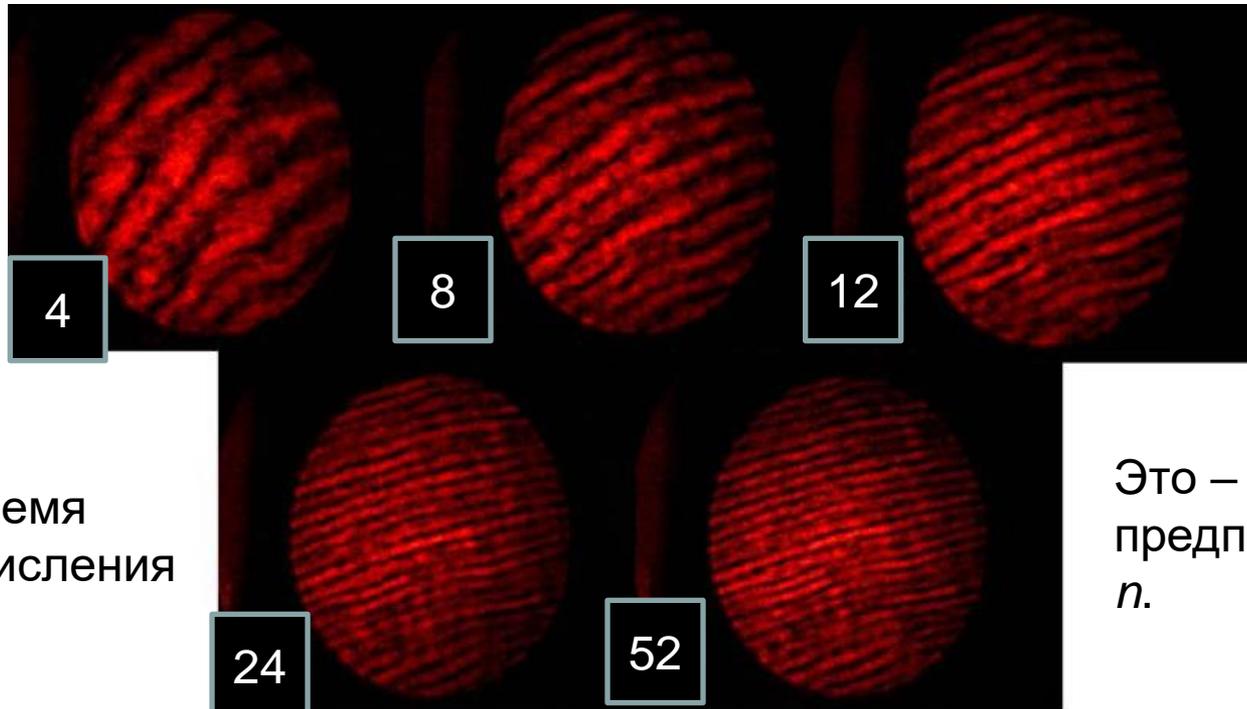
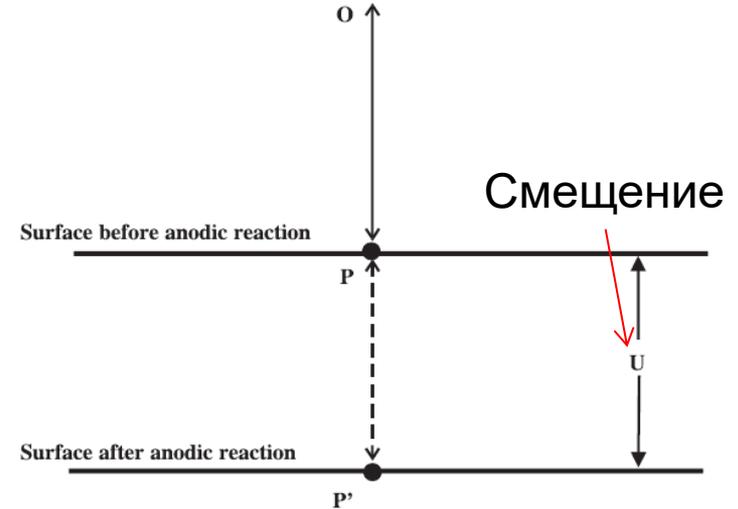
In situ оптические методы в электрохимических ячейках — II. Исследования межфазных границ

- интерферометрия
- эллипсометрия
- электроотражение
- плазмонный резонанс
- генерация второй гармоники
- совмещение двух in situ методов

Оптическая интерферометрия



Oxide layer growth [μm]



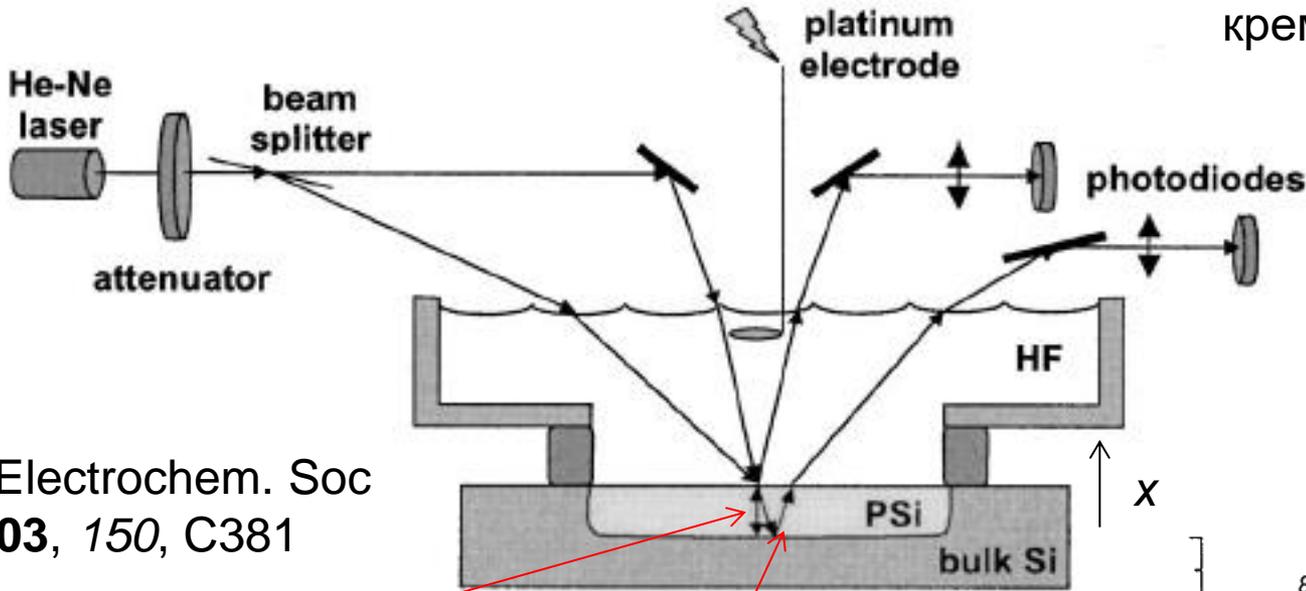
Время окисления (ч)

$$U \sim N\lambda / 2$$

Чувствительность
 $\sim 0.1 \lambda$

Это – стандартные методики, предполагающие постоянство n .

Оптическая интерферометрия



J. Electrochem. Soc
2003, 150, C381

$$D = 2 \int_0^l \sqrt{n(x)^2 - n_{\text{HF}}^2 \sin^2 \theta} dx + \varphi_0 - \varphi_1$$

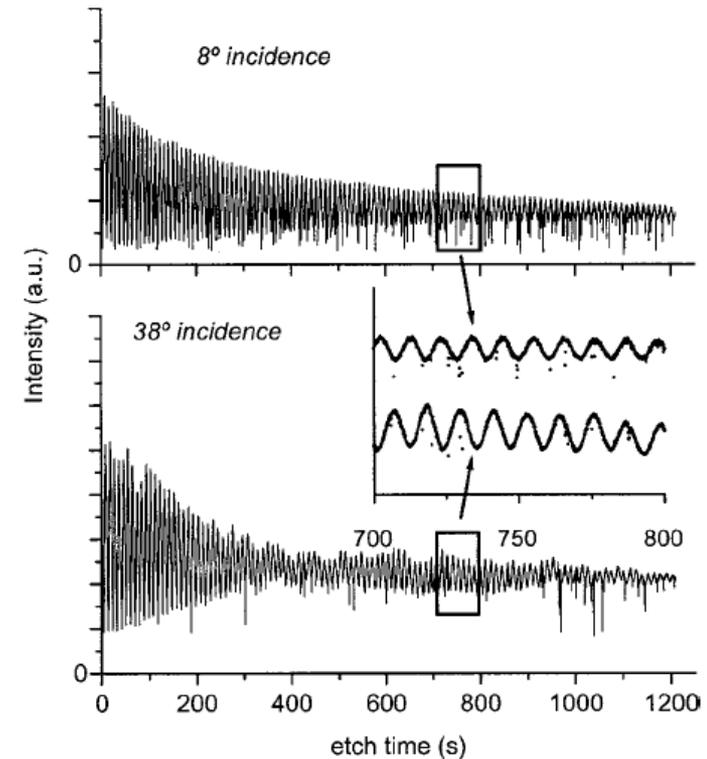
$$n(t) = n_{\text{HF}} \sqrt{\frac{v_1^2(t) \sin^2 \theta_2 - v_2^2(t) \sin^2 \theta_1}{v_1^2(t) - v_2^2(t)}}$$

$$\frac{dl(t)}{dt} = \frac{\lambda_0}{2n_{\text{HF}}} \sqrt{\frac{v_1^2(t) - v_2^2(t)}{\sin^2 \theta_2 - \sin^2 \theta_1}}$$

Анодное травление
кремния в HF

Частота
осцилляций $\frac{1}{\lambda_0} \frac{dD}{dt}$

Измеряемая
величина –
- изменени опти-
ческого пути



Эллипсометрия

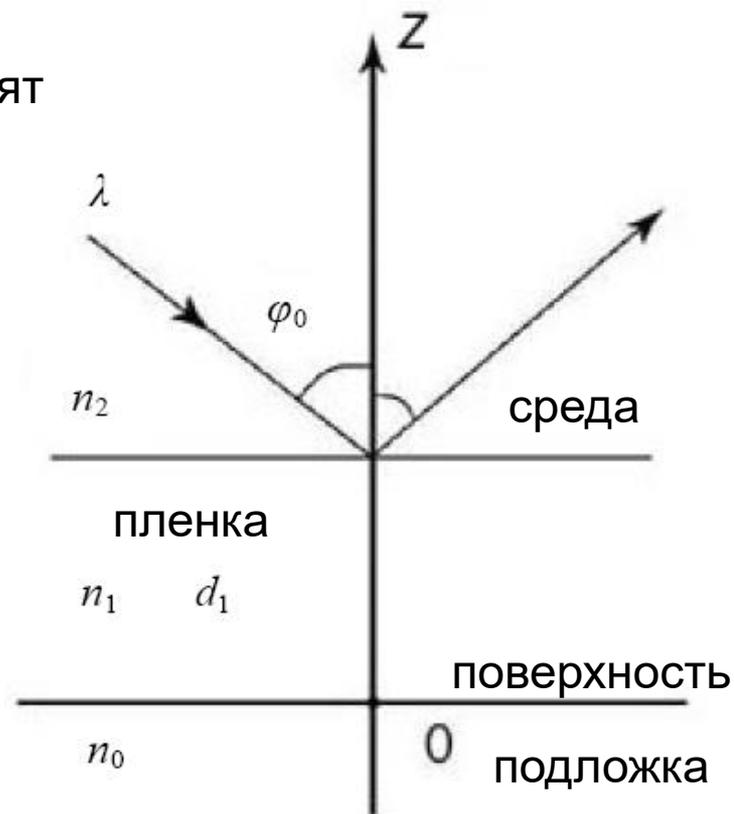
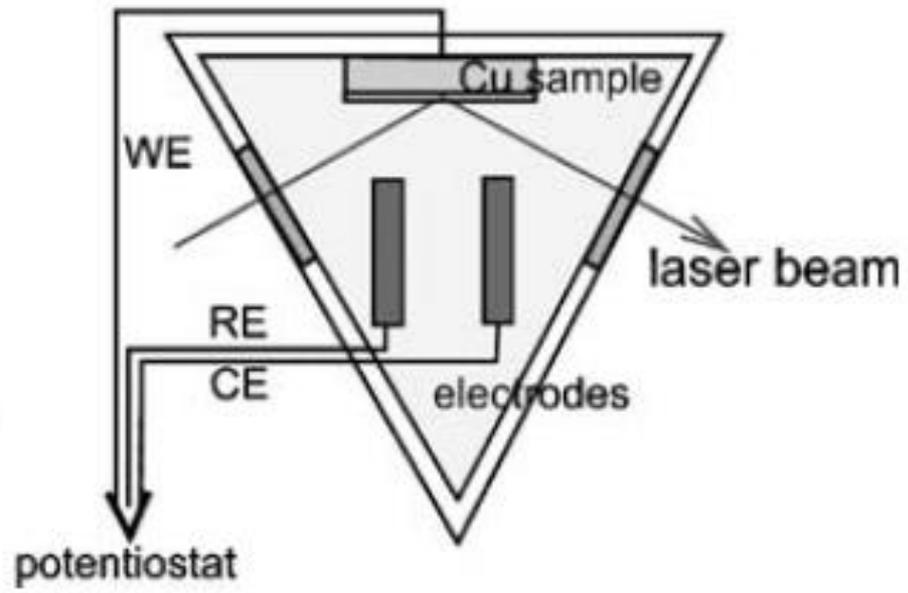
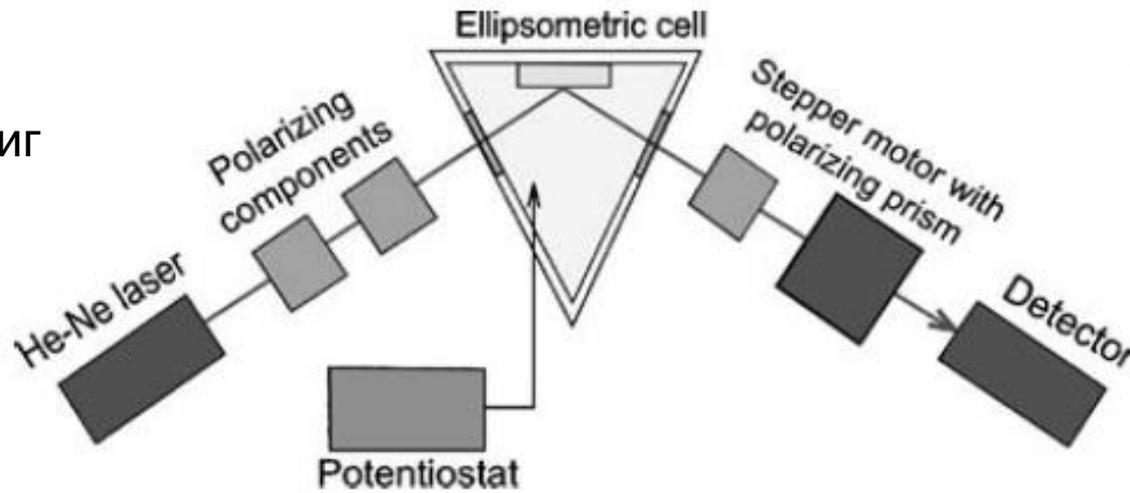
Амплитуда и фазовый сдвиг

$$\frac{r^p}{r^s} = \tan \Psi e^{j\Delta}$$

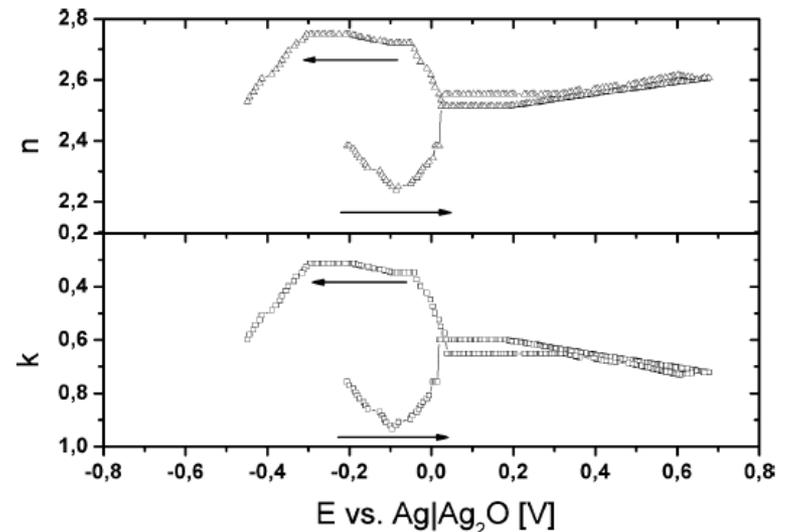
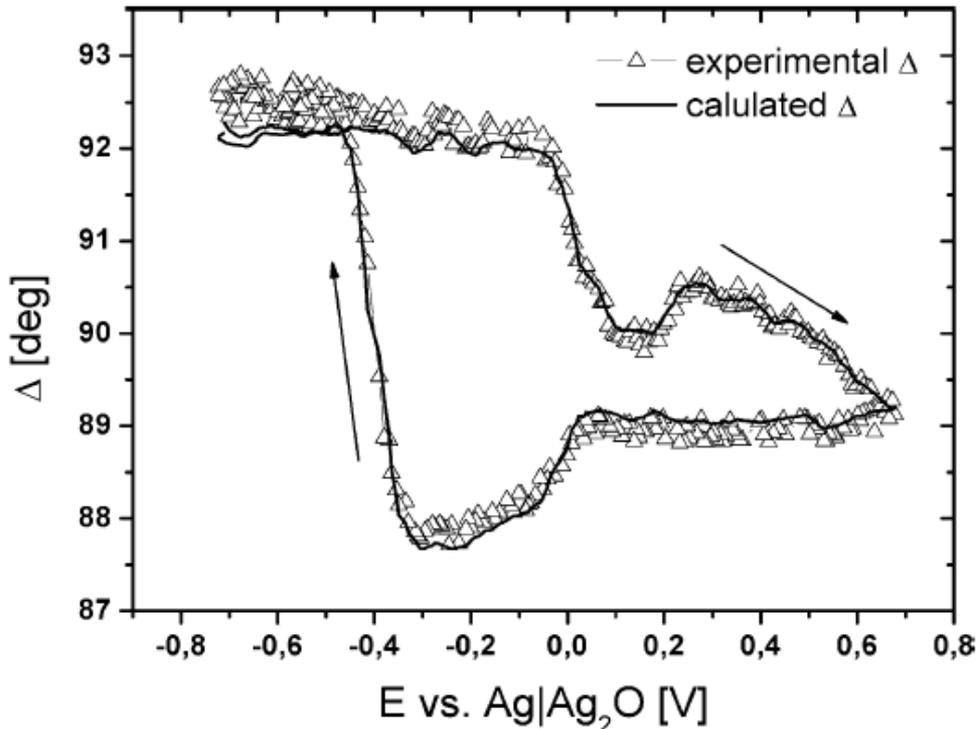
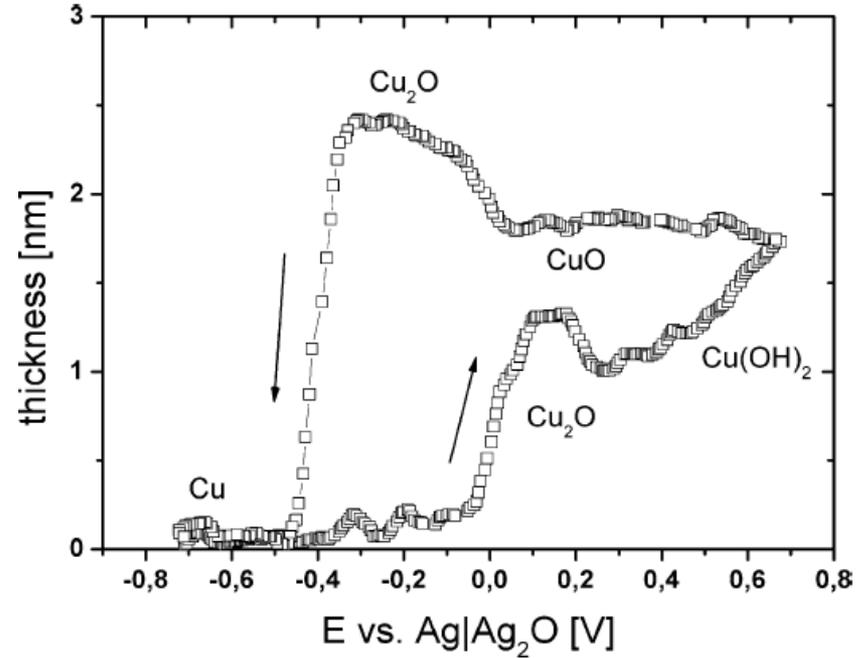
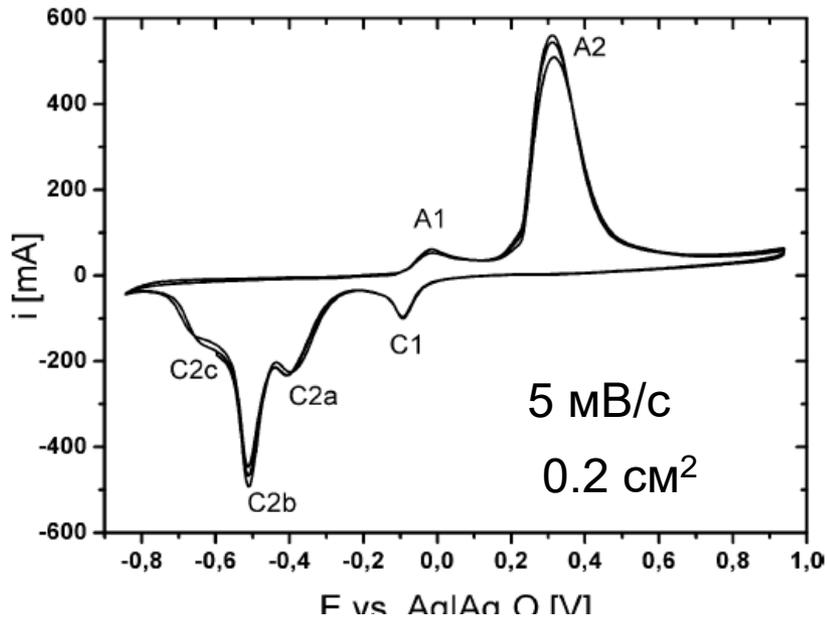
Коэффициенты отражения s- и p-поляризованного света

← Зависят от n_i и d

В соотношение как параметры входят длина волны и угол падения.



Образование оксидной пленки на меди в растворе 0.1 М NaOH



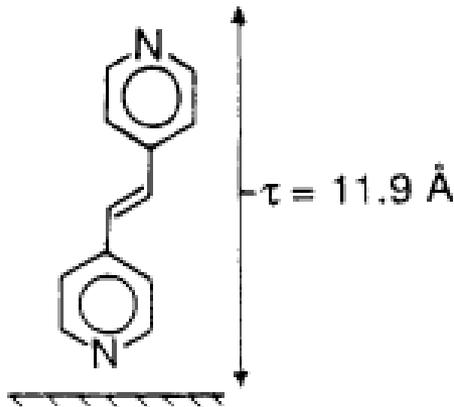
Эллипсометрия

Адсорбция асимметричных молекул – изменение ориентации на поверхности

edgewise



upright

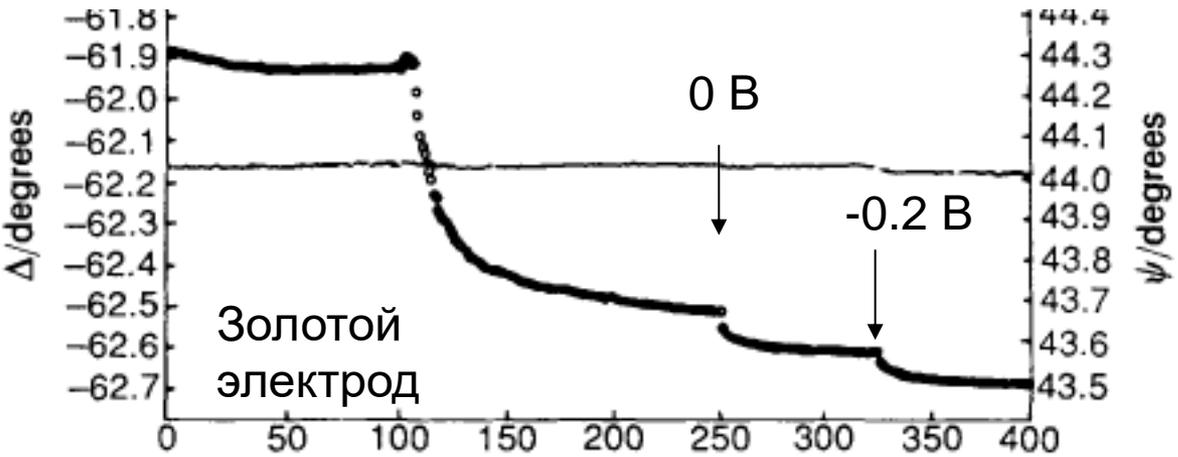


flat



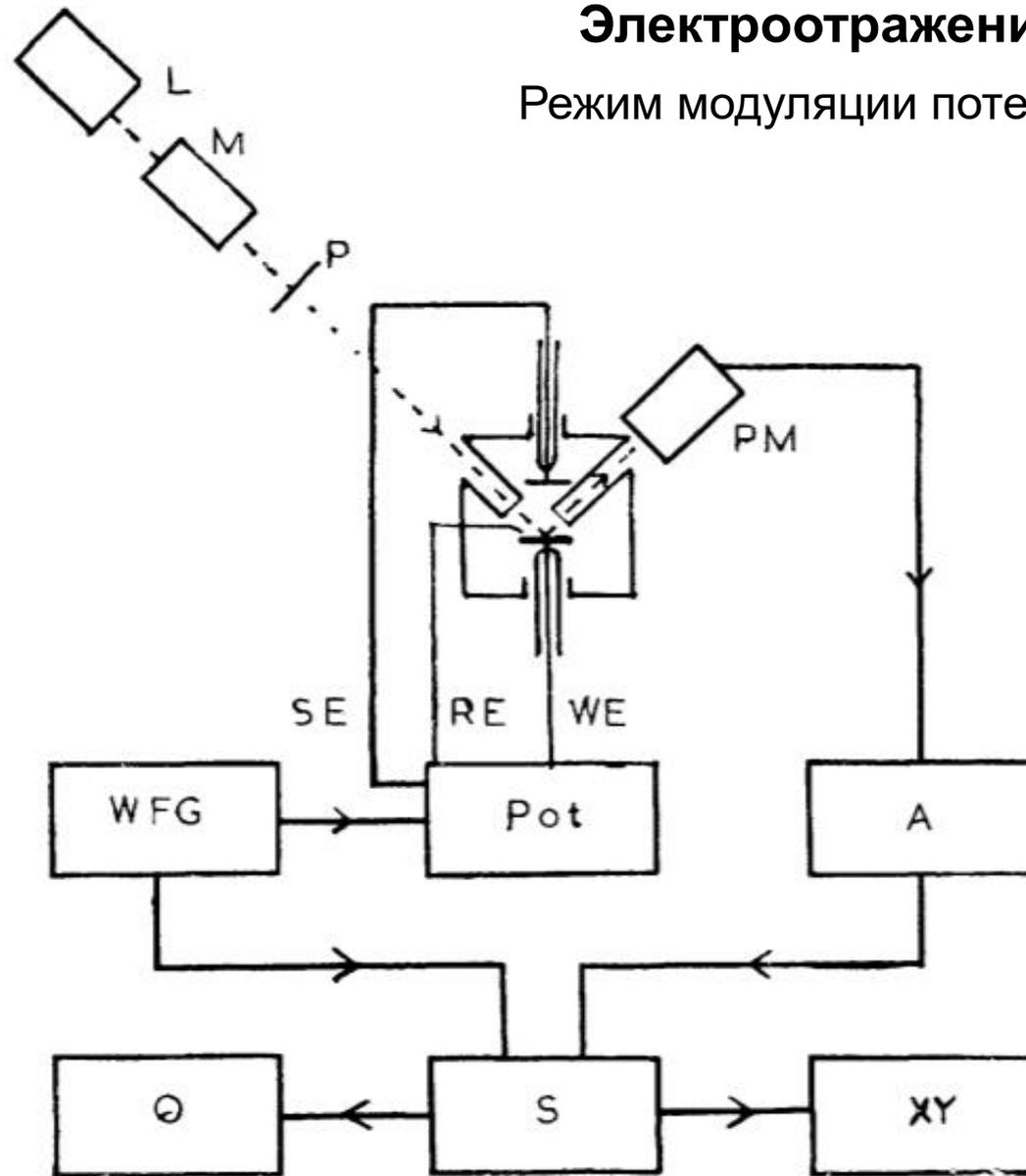
Введение бипиридилэтена (0.5 мМ) при потенциале +0.2 В (msec)

Показатель преломления эффективный!



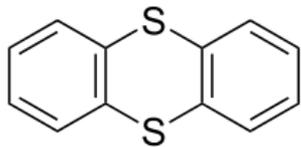
Электроотражение

Режим модуляции потенциала

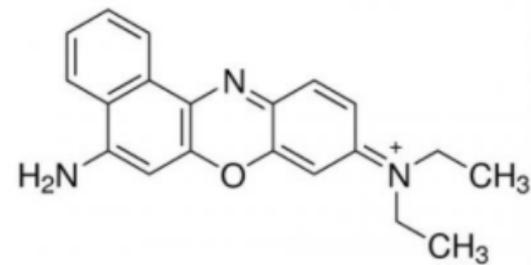
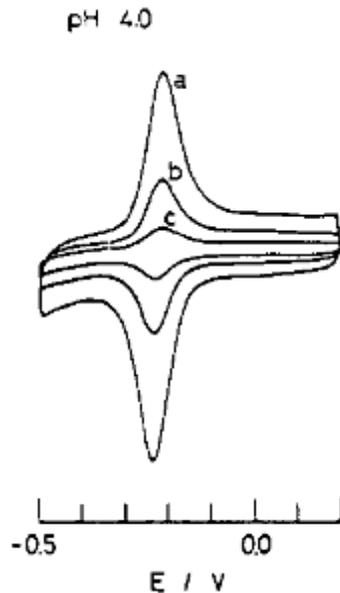
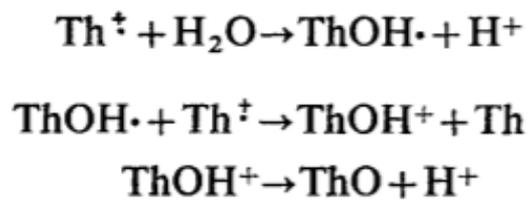
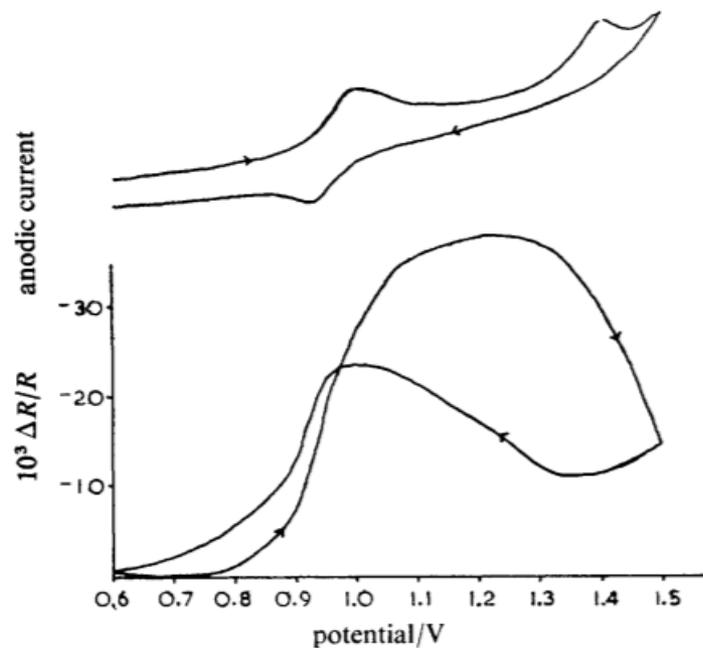


Faraday Discuss.
56 (1973) 96

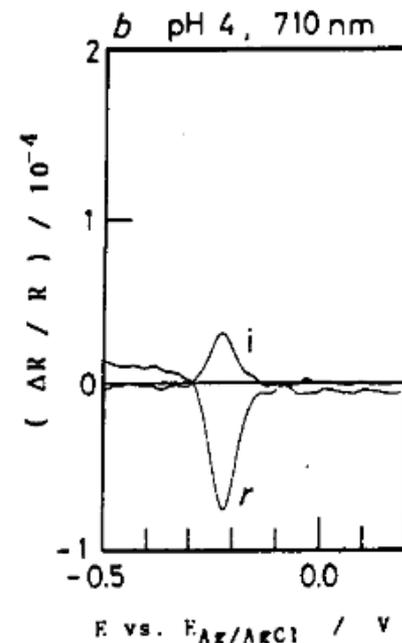
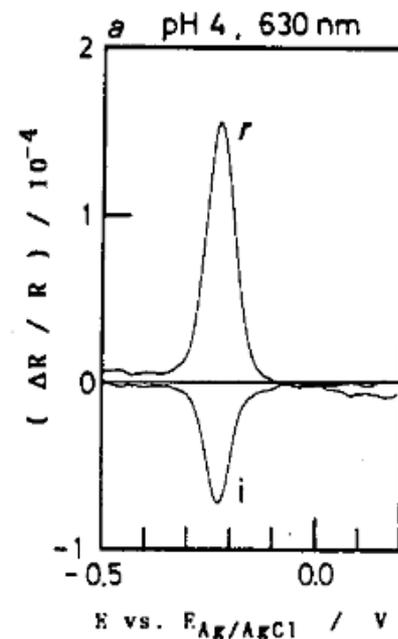
Block diagram of the apparatus. L, Xe/Hg arc lamp; M, monochromator; P, polariser; PM, photomultiplier; A, amplifier; Pot, potentiostat; WFG, waveform generator; S, signal averager or phase sensitive detector; O, oscilloscope; XY, X-Y recorder.



Тиантрен (Th)



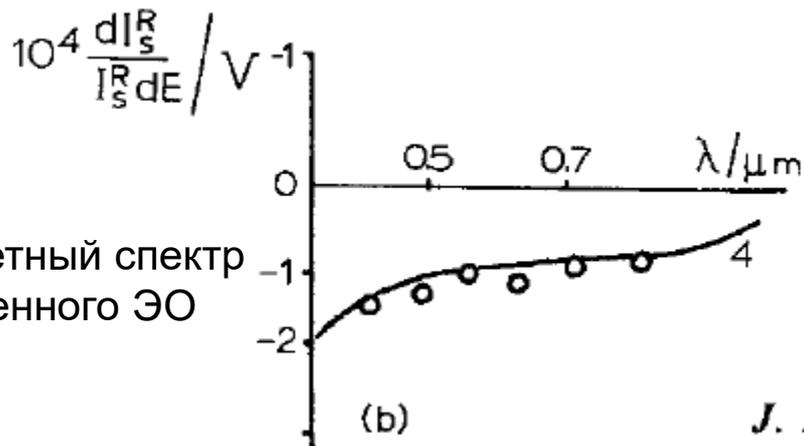
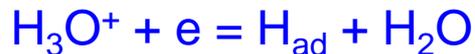
Краситель Nile Blue A



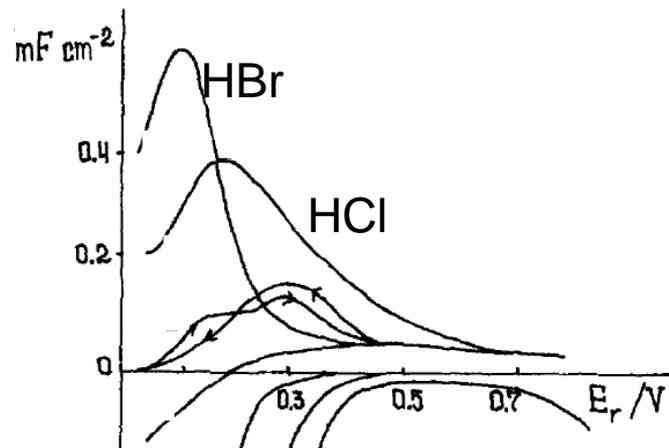
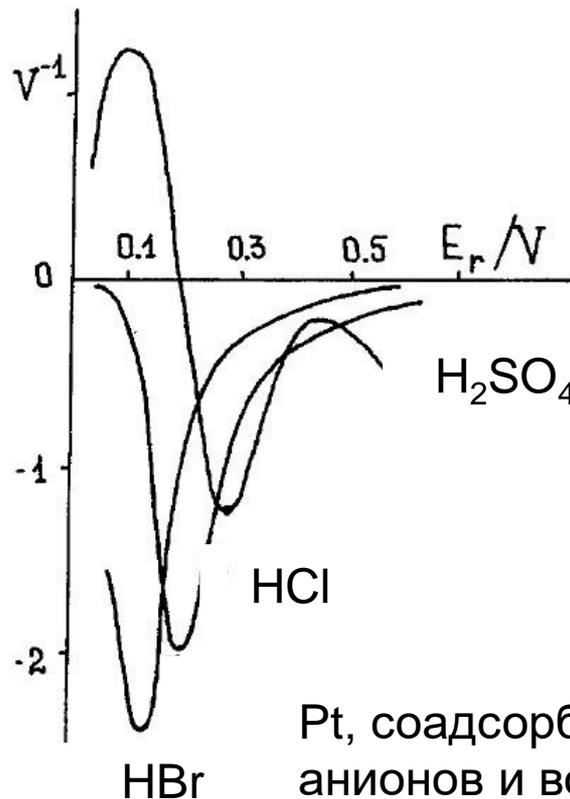
Электроотражение

Режим модуляции потенциала

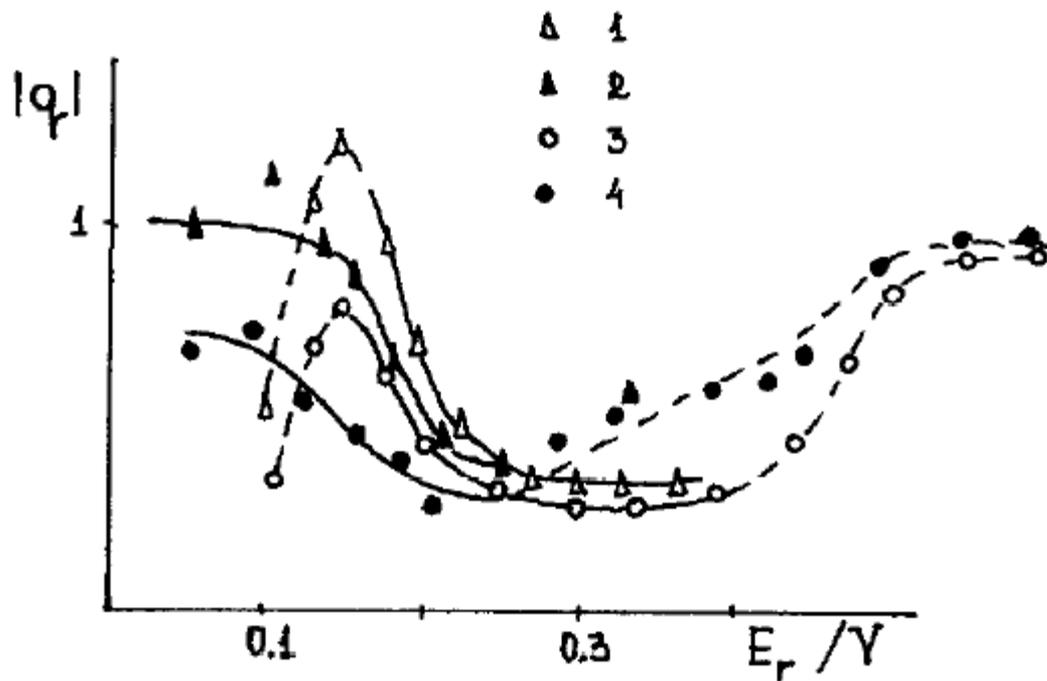
Underpotential deposition (upd) –
- адсорбция с переносом заряда:



$$10^3 \frac{dI_s^R}{I_s^R dE} / V^{-1}$$



Оценки заряда, локализованного на хлориде (1, 3) и бромиде (2, 4)



Снижение заполнения водородом,
рост заполнения анионами

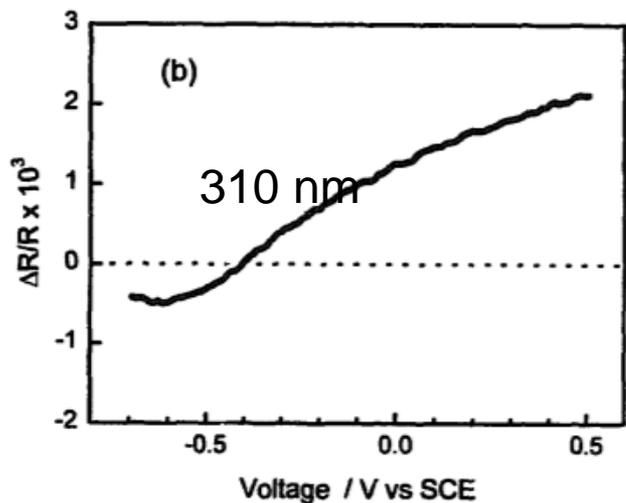
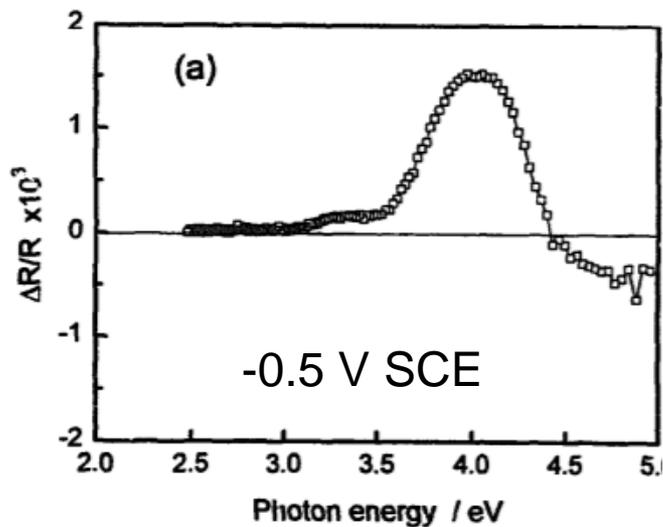
Электроотражение

для исследований поверхностных состояний в полупроводниках

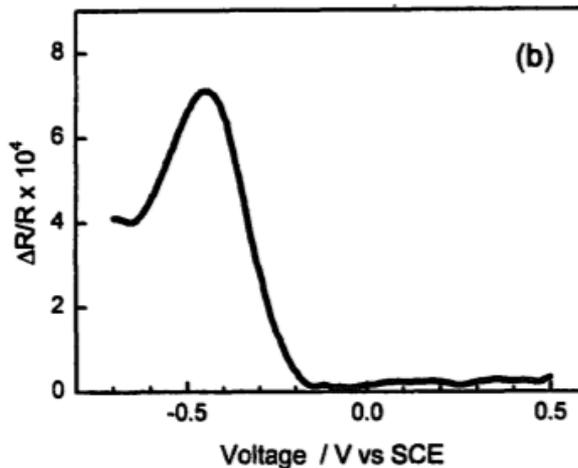
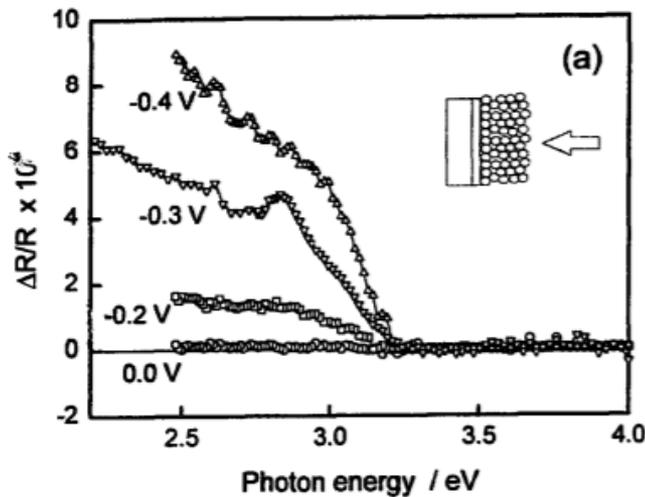
ITO

(спектр не зависит от потенциала)

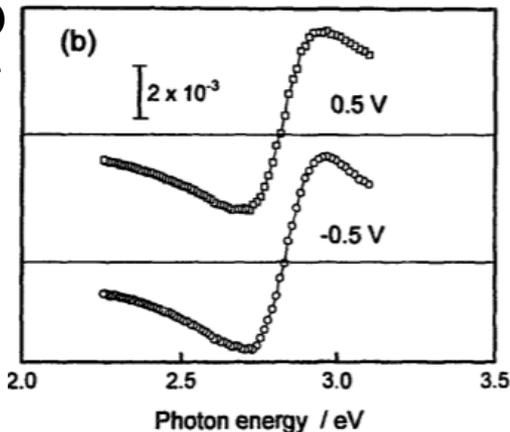
Монокристаллический TiO_2



Пористый TiO_2 на ITO



$\Delta R/R$



J. Electroanal. Chem. 428 (1997) 25-32

См. также:

J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 1643

J. Electroanal. Chem. 244 (1988) 69

Electrochim. Acta 37 (1992) 957

Плазмонный резонанс (SPR – surface plasmon resonance)

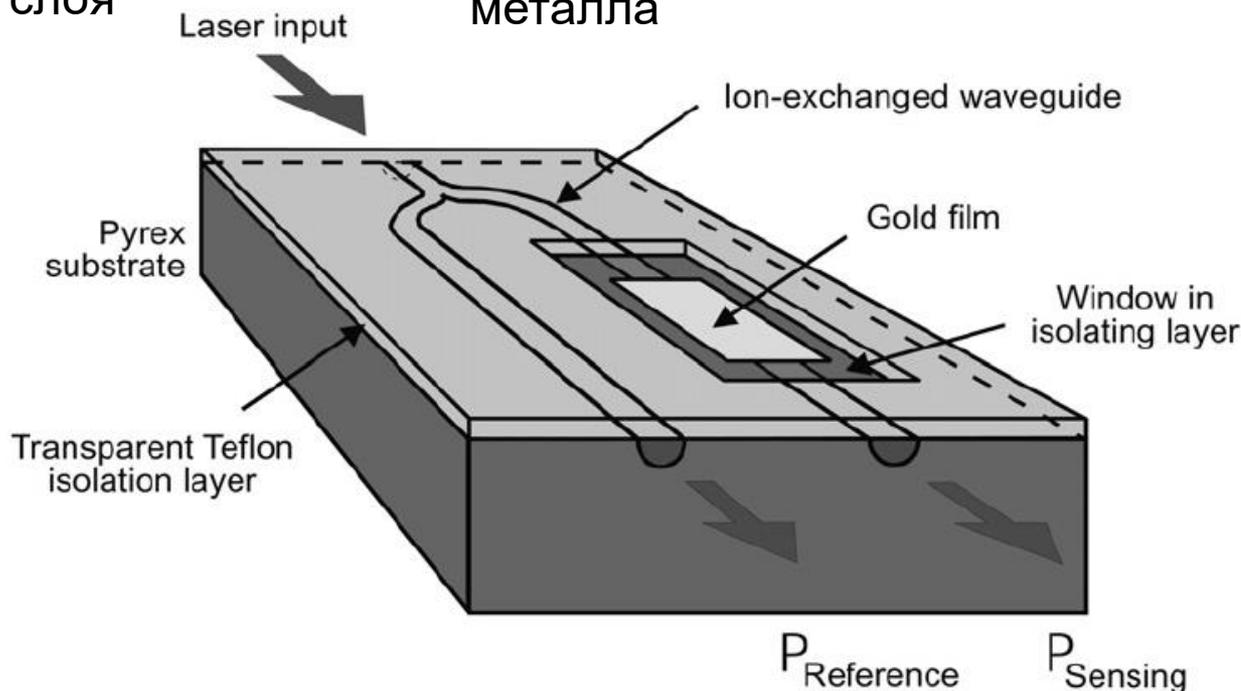
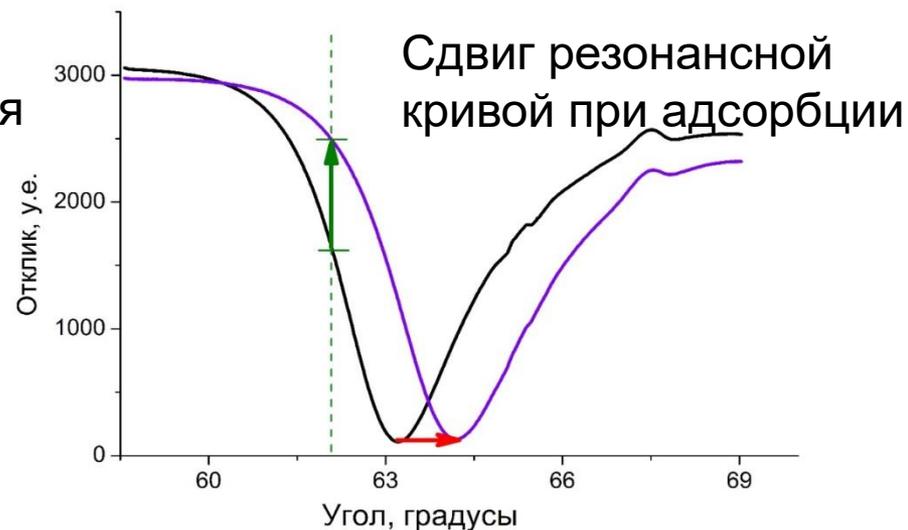
$$\Delta \epsilon_m = \left(1 - \epsilon_m^f\right) \cdot \frac{\Delta N}{N}$$

↑
Изменение диэлектрической проницаемости поверхностного слоя

← Концентрация электронов в металле

← Вклад свободных электронов в диэлектрическую проницаемость металла

свободный заряд



плазмонная частота металла

$$\epsilon_m^f = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i \cdot \frac{\omega}{\tau}}$$

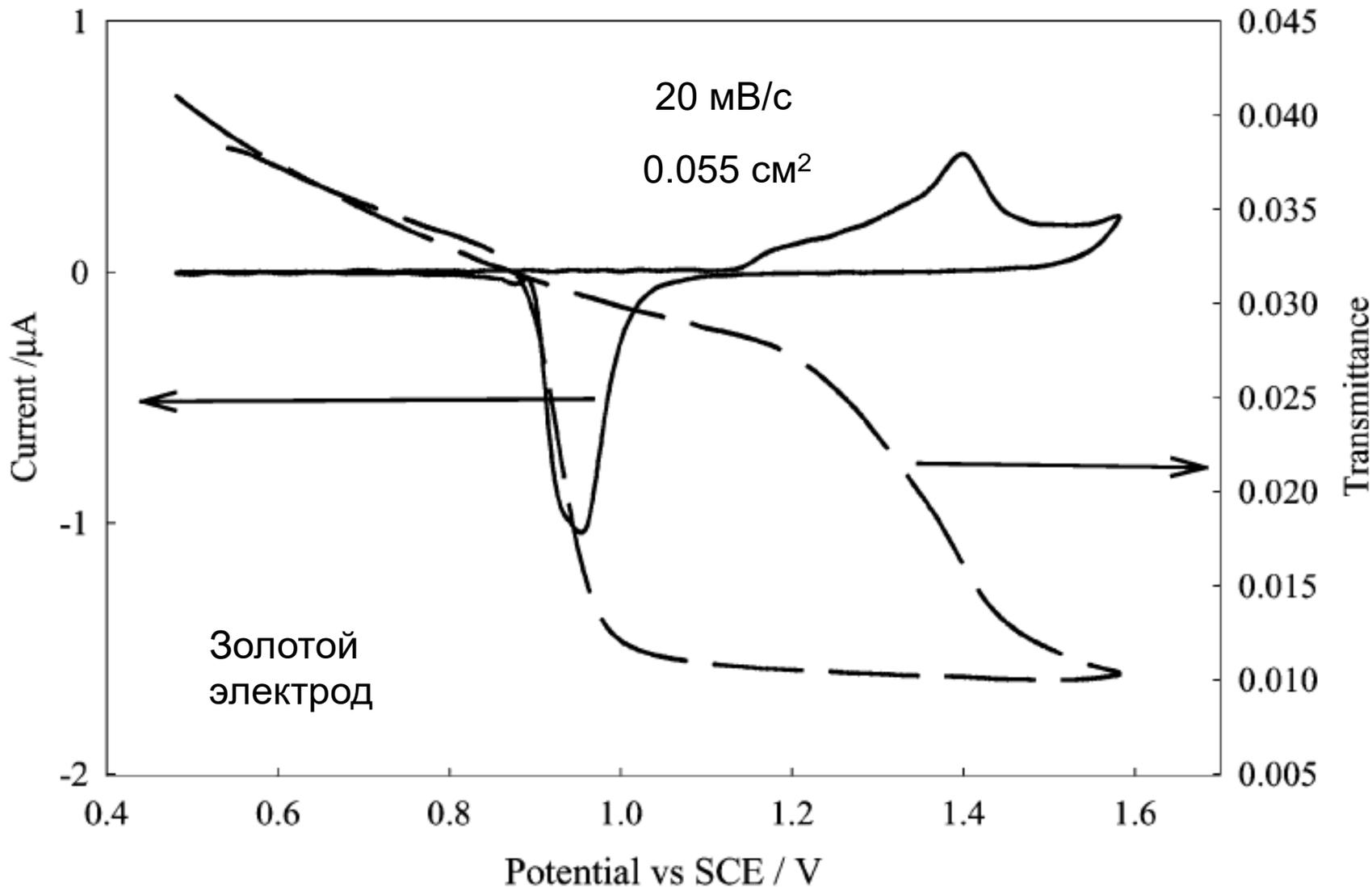
частота света →

Метод применим только для Au, Ag, Cu (если свет в видимой области)

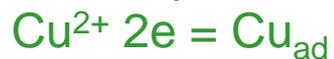
Underpotential deposition (upd) –
- адсорбция с переносом заряда:



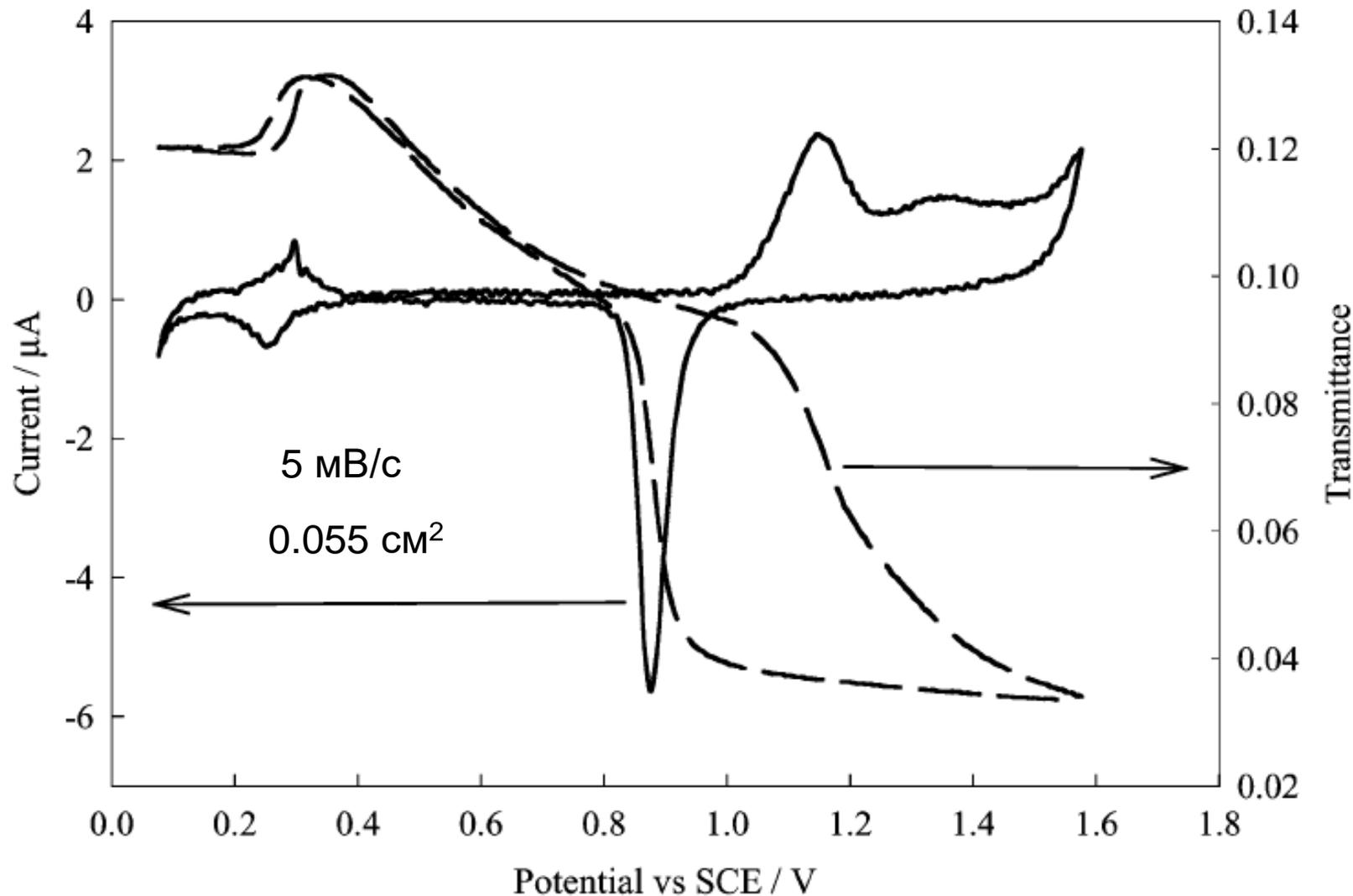
**Плазмонный резонанс,
адсорбция кислорода на золоте**



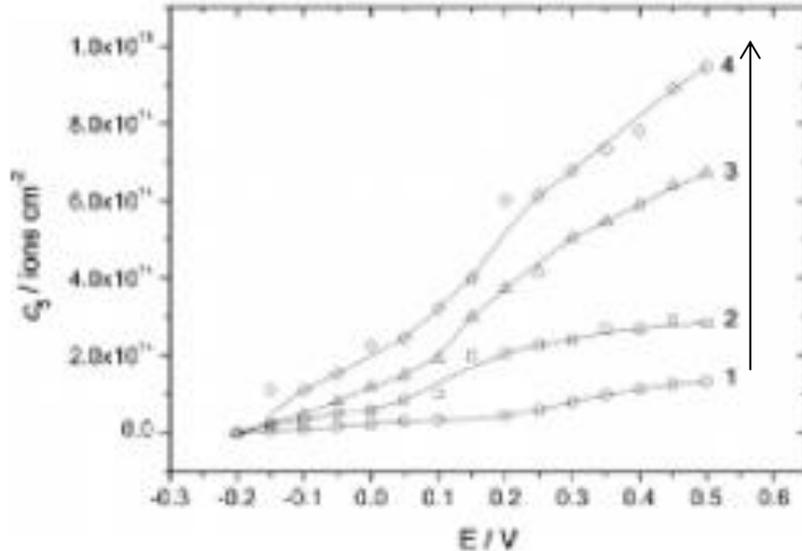
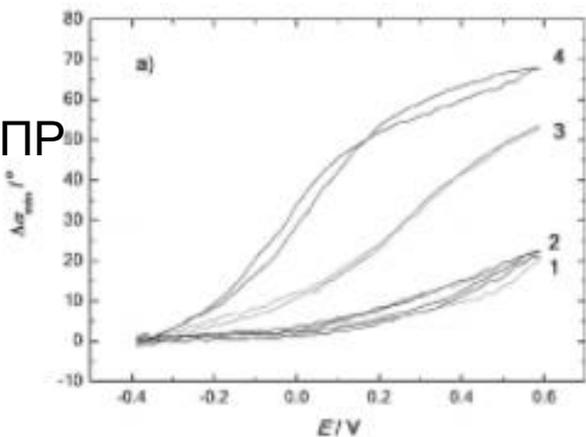
Underpotential deposition (upd) –
- адсорбция с переносом заряда:



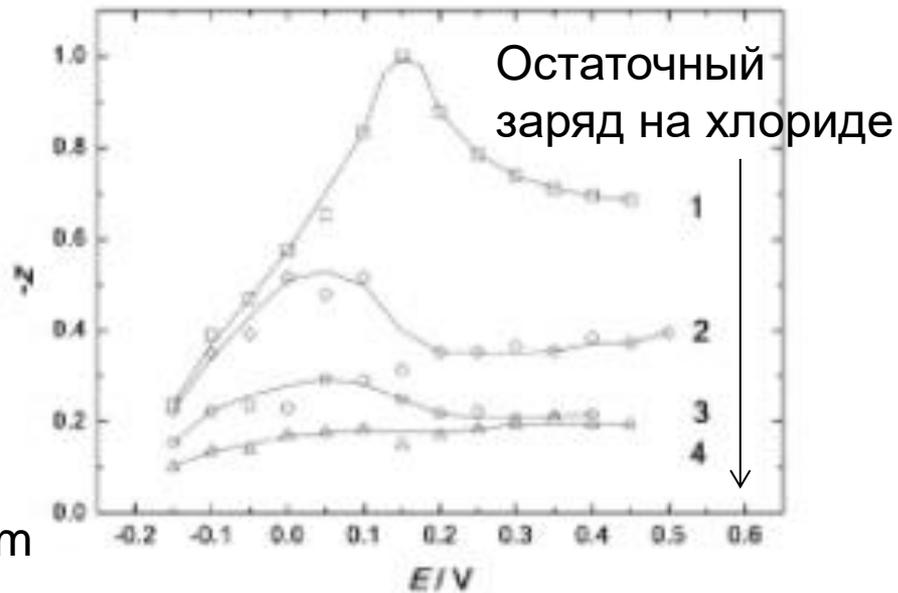
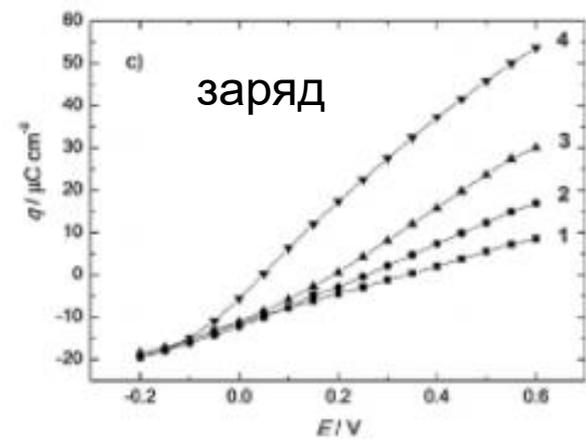
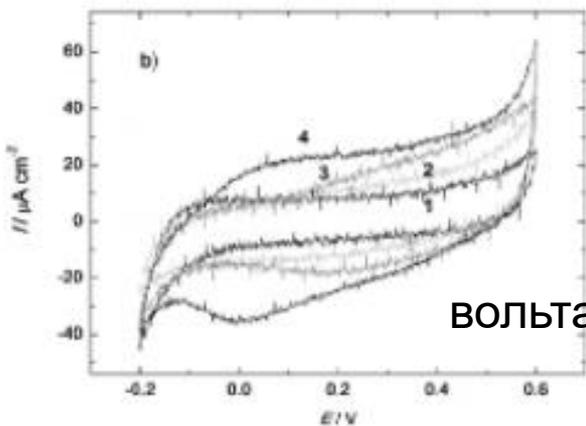
**Плазмонный резонанс,
адсорбция меди на золоте**



ПР

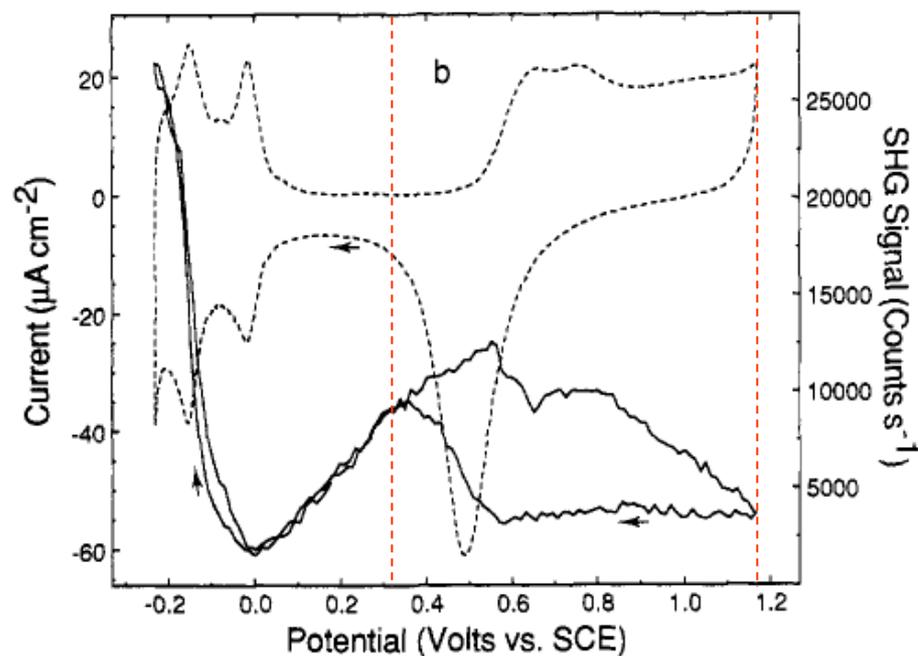
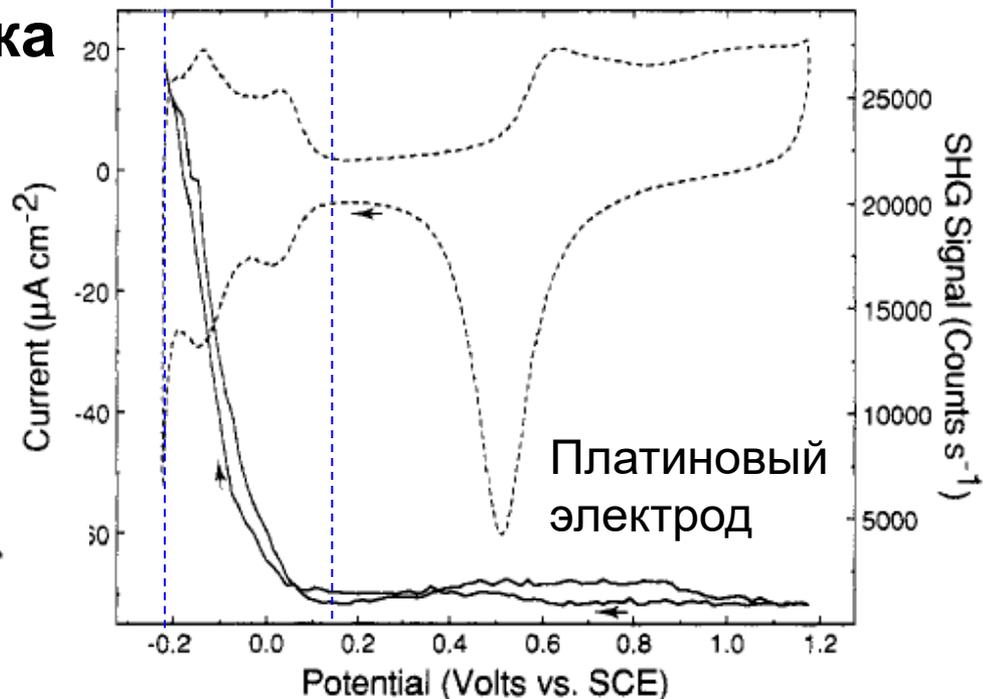
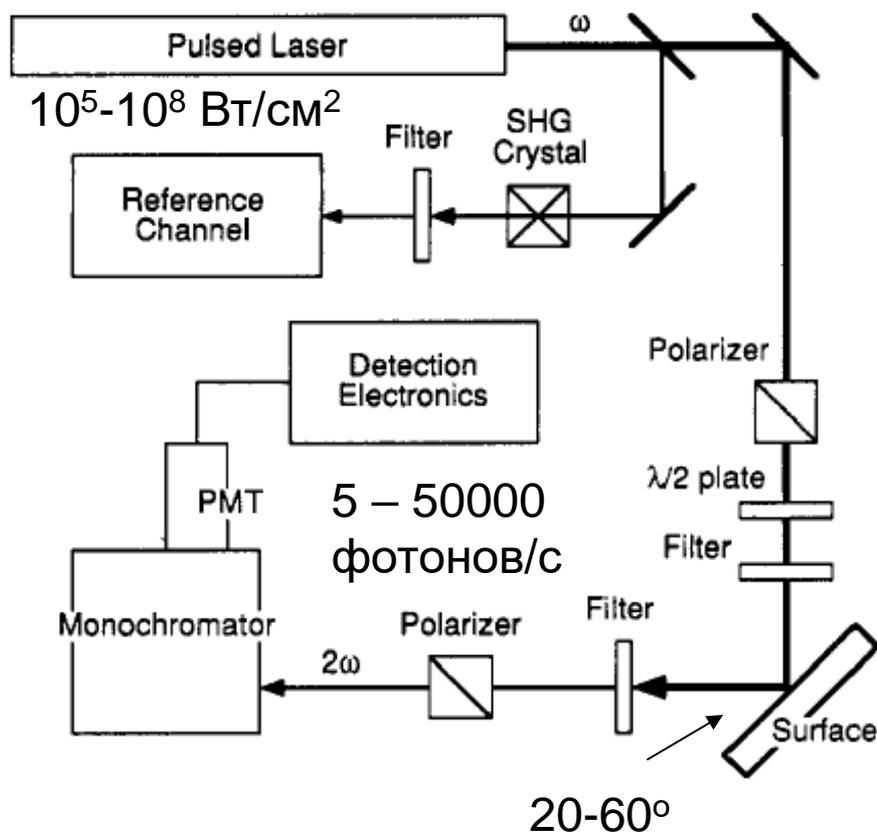
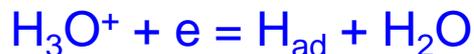


Перхлорат + хлорид
(разные концентрации)



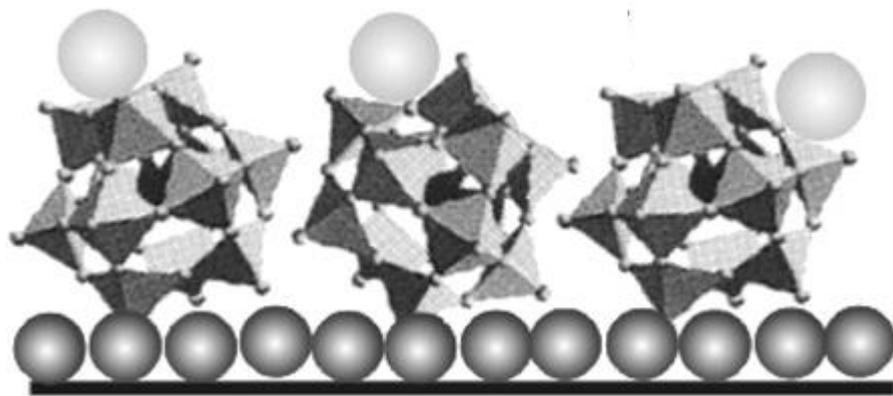
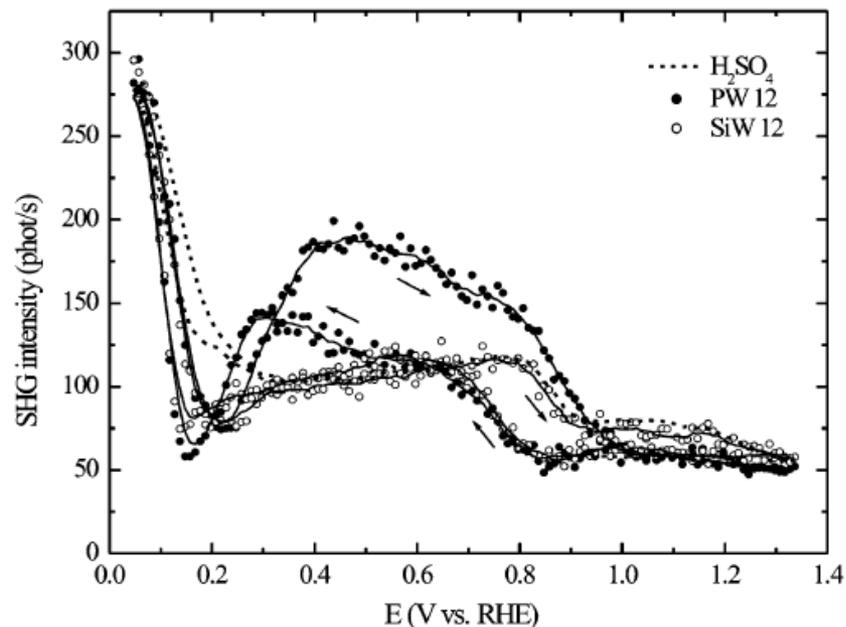
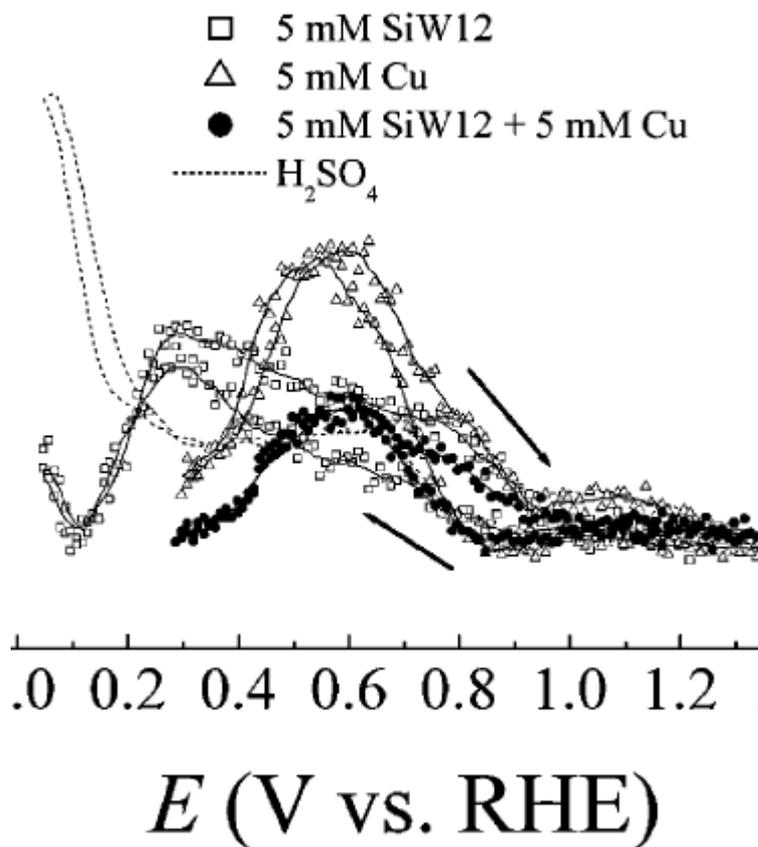
Вторая оптическая гармоника (SHG – second harmonic generation)

Underpotential deposition (upd) –
 - адсорбция с переносом заряда:

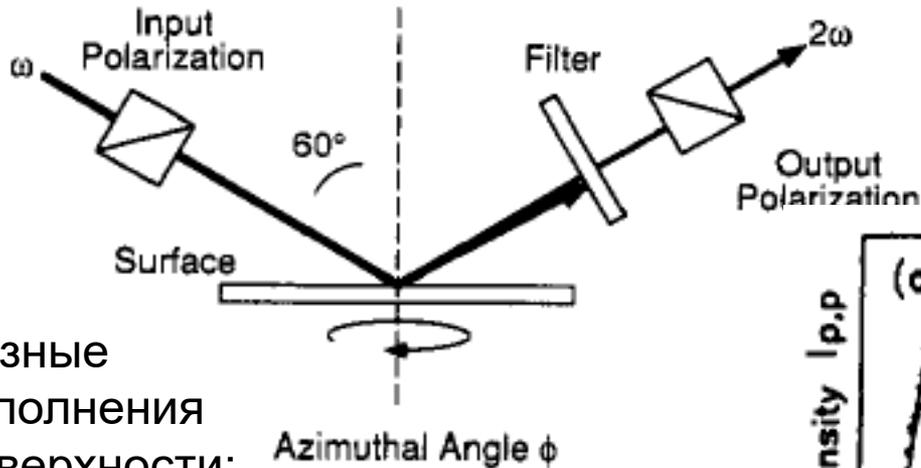


SHG реагирует на

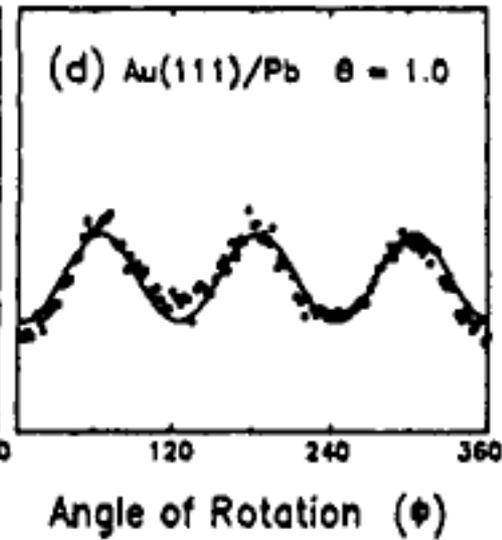
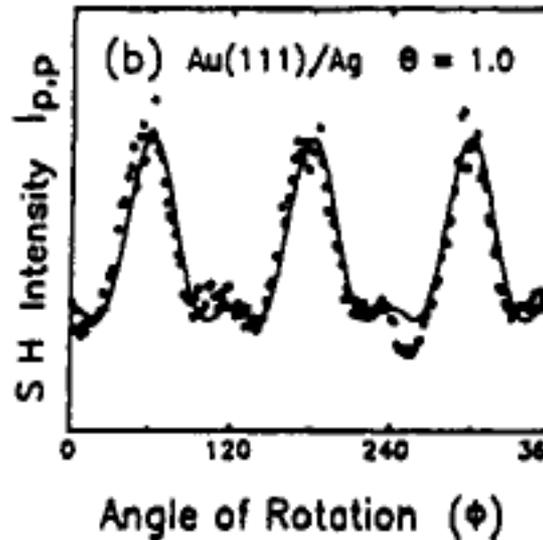
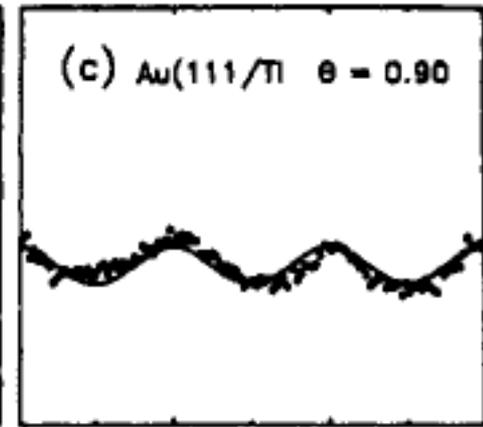
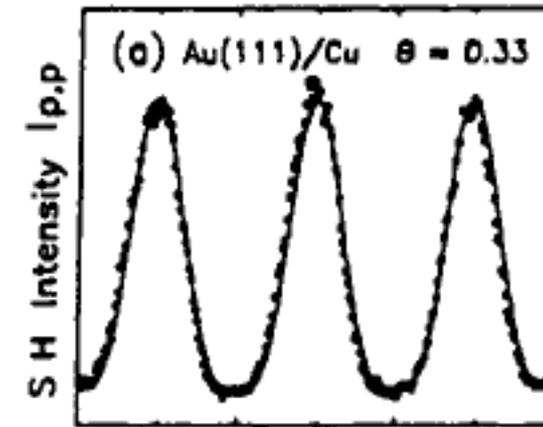
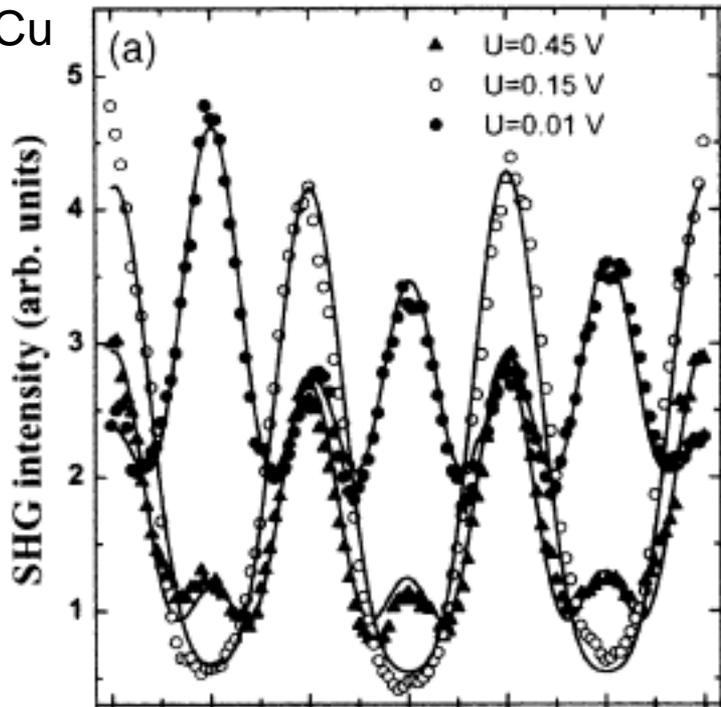
- изменения свободного заряда,
- «окрашенный» адсорбат



Вращательная анизотропия сигнала SHG на гранях монокристаллов



Разные
заполнения
поверхности:
Au/Cu



Совмещение двух in situ методик в одной ячейке: эллипсометрия и кварцевое микровзвешивание (QCM)

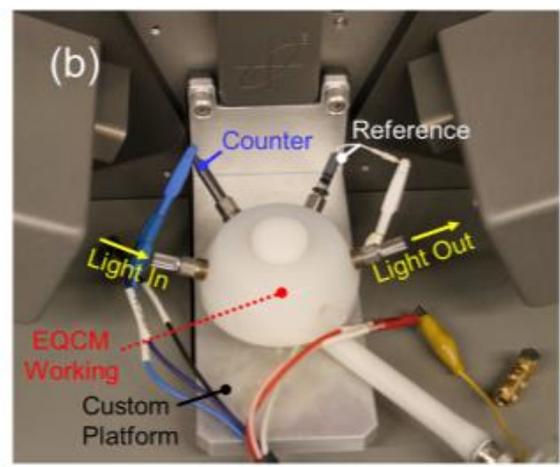
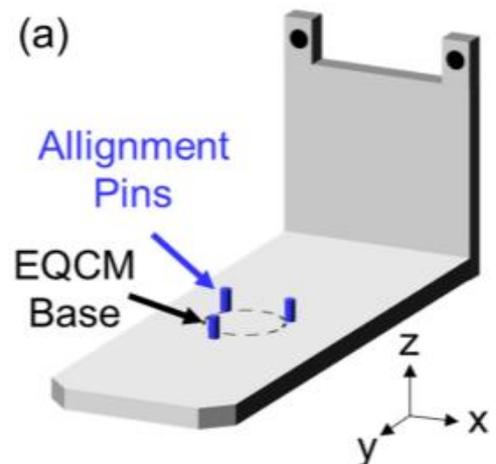
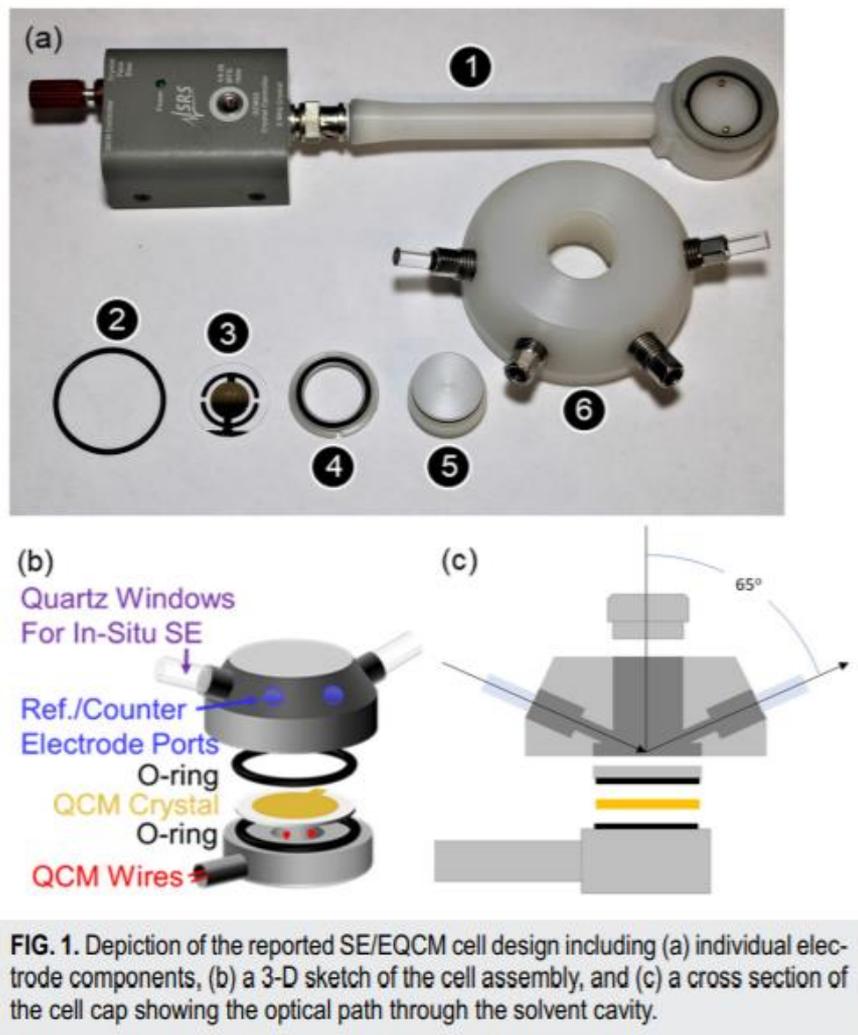
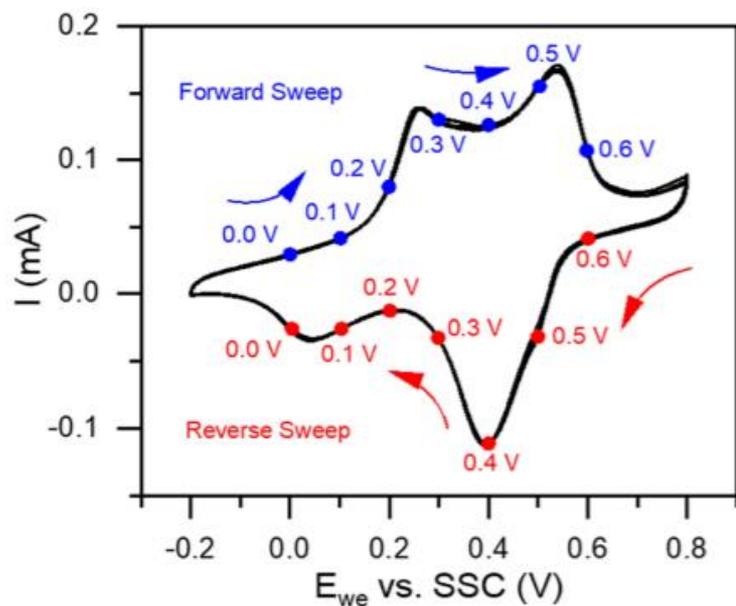


FIG. 2. (a) Custom platform to mount the SE-EQCM module onto an alpha-SE ellipsometer and (b) the assembled SE/EQCM flow cell mounted on the custom SE stage during measurement.

полианилин



Прямой
ход

Обратный
ход

