

Journal of Electrochemistry

Volume 19

Issue 5 *Special Issue of Environmental Electrochemistry (II)* (Editor: Professor LIN Hai-bo)

2013-10-28

Applications of Spectroscopic Ellipsometry in Corrosion Investigation

Ling-jie LI

Yu-ling HE

Jing-lei LEI

School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044,;
JLLei@cqu.edu.cn

Sheng tao ZHANG

Recommended Citation

Ling-jie LI, Yu-ling HE, Jing-lei LEI, Sheng tao ZHANG. Applications of Spectroscopic Ellipsometry in Corrosion Investigation[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013 , 19(5): 402-408.

DOI: 10.61558/2993-074X.2129

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss5/2>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

椭圆偏振光谱技术的腐蚀研究应用

李凌杰, 贺毓玲, 雷惊雷*, 张胜涛

(重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

摘要:椭圆偏振光谱技术是一种高度灵敏、非破坏性的原位实时表征技术,可获取腐蚀过程“电极材料-介质”界面的动态变化信息,因此在腐蚀研究中得到了广泛应用.本文结合解析椭圆偏振光谱数据所采用的光学模型的发展,介绍了近年来椭圆偏振光谱技术在腐蚀研究中的典型应用,并分析了该技术的发展趋势.

关键词:椭圆偏振光谱技术;腐蚀;界面;光学模型

中图分类号: O646.6

文献标识码: A

腐蚀是指材料受环境介质的化学或电化学反应而被破坏的现象^[1].腐蚀材料表面状况不断变化,需用快速测量技术追踪腐蚀过程各瞬间的表面状况.常规的腐蚀研究技术有电化学技术及失重测量等,但这些技术难以获得腐蚀过程中“电极材料-介质”界面的动态变化信息.椭圆偏振光谱技术(Spectroscopic Ellipsometry, SE)通过解析偏振光束在界面反射或透射时偏振状态的变化获取界面的信息^[2-3],不干扰腐蚀过程电学信号的采集,可原位、实时监测腐蚀界面的动态变化,且 SE 非常灵敏,可检测相当于单分子层尺寸(0.1 ~ 0.01 nm)的表面膜厚度变化.因此,作为一种非破坏性、高度灵敏的原位实时表征技术,SE 已广泛应用于腐蚀研究^[2, 4-5].

SE 原理已有详细介绍^[6-7],此处不再赘述.本文重点介绍近年 SE 在腐蚀研究中的典型应用范例,并分析该技术的发展趋势.

1 典型应用范例

分析 SE 数据,需要建立合理的光学模型、推导相应的 Drude 方程并求解得到膜层的光学常数($n+ik$)、厚度 d 、表面粗糙度等结果. Drude 方程是包含超越函数的非线性方程,不能直接求解,只能基于多变量寻优算法进行数值拟合求解,计算复杂且工作量大.早期计算技术不发达,求解 Drude 方程只能大幅度简化模型(每增 1 层膜,需增 3 个未知参数:该膜层的 n, k, d),为减少拟合参数的数目、缩短计算时间^[7],许多情况下往往将研究对象近似

处理为最简单的均匀单层膜(Single Layer, SL).这简化了数据处理,但所得结果较为粗糙.随现代计算技术快速发展,计算芯片速度越发加快且数值拟合、多变量优化的高效算法不断更新,求解 Drude 方程已不再困难,人们更多地关注 SE 数据分析的核心——建立光学模型,逐渐发展出如多层膜(Multi-layer, ML)、有效介质近似膜(Effective Medium Approximation Layer, EMA)、梯度膜(Graded Layer, GL)、柯西膜(Cauchy layer, CL)以及劳伦茨振子膜(Lorentz Oscillator Layer, LL)等复杂膜结构,使光学模型更符合研究对象的实况,拟合结果更精确可靠^[2, 8-10].

SE 应用于腐蚀领域的研究已早有报道^[11-12],然而腐蚀过程复杂,腐蚀分布不均,腐蚀产物多样化,腐蚀界面不明确,腐蚀过程的 SE 数据解析尤为困难.为更好地拟合 SE 数据,需不断提高光学模型的合理性和精细度.下述结合分析 SE 数据的几种典型光学模型,说明 SE 在腐蚀研究中的实际应用.

1.1 单层膜模型

当研究对象为单一膜层或近似均匀单一膜层时,可采用图 1 所示的“环境介质—膜层—基底”单层膜(SL)模型.这是最简单的光学模型,也是腐蚀研究常用模型之一.

Hara 等^[13]应用原位 SE 及动电位极化技术考察了 Mg 及其合金表面膜的形成对自身腐蚀电化学行为的影响,采用 SL 模型拟合 Mg 及其合金表

面膜的光学常数和厚度. 随着 Mg 及其合金浸入中性钠盐溶液时间的延长, 金属表面钝化膜厚度增加、钝化电流密度减小、击穿电压升高, 这些信息可为增强 Mg 及其合金的腐蚀防护能力提供参考. Ohtsuka 等^[14]应用原位 SE 和电位调制反射光谱法 (PMR) 研究了 H_2SO_4 溶液中 304 不锈钢钝化膜的性质, 将钝化膜近似处理为单一均匀膜, 用 SL 模型拟合膜层的厚度和复折射率, 阐明了电位调制对 304 不锈钢钝化膜形成的影响, 进而可将电位调制与钝化膜防腐蚀性能关联. 作者课题组^[15]也用 SE 研究了 Mg 合金在模拟冷却水中的腐蚀行为, 用 SL 模型拟合缓蚀层的厚度和折射率随 Mg 合金浸入冷却水时间的变化, 由此将 Mg 合金在模拟冷却水中的腐蚀过程分为 3 个阶段——自然氧化膜溶解、吸附膜形成和腐蚀产物沉积. 另外, 分析其膜层折射率, 表明钼酸钠添加可使腐蚀过程自然氧化膜的溶解减弱、吸附膜和沉积膜更致密, 从而可有效抑制 Mg 合金的腐蚀. 这些动态信息将有助于深入理解 Mg 合金腐蚀和缓蚀过程的细节及机制.

1.2 多层膜模型

大多数腐蚀体系腐蚀产物往往不单一, 用 SL 模型拟合, 误差较大且不能反映腐蚀过程的实况. 因此, 对腐蚀产物为非单一物质且分层较明显的情况, 如包括基底金属表面自然氧化层、防护膜/涂层、腐蚀产物层等等, 可采用图 2 所示的“环境介质—膜层 1—膜层 2—(…)—基底”多层膜 (ML) 模型, 将有助于拟合更准确的膜层信息.

Schaftingen 等^[16]应用 SE 与拉曼光谱 (Raman Spectroscopy) 结合研究了不同前处理过程对冷轧钢基底表面的影响. 其中, 草酸处理的金属表面采用 ML 模型拟合磁铁矿层和草酸铁层的厚度和折

射率, 有助于认识前处理形成的膜层与金属基底的相互作用及其对涂层防腐性能的影响. Laskarakis 等^[17]应用 SE 研究了无机-有机杂化聚合物防腐涂层的光学性质, 在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 基底涂覆含硅氧化物涂层, 用 ML 模型拟合聚合物层的厚度、折射率和介电常数, 对进一步优化其防腐性能有重要作用. Gils 等^[18]应用原位 SE 和电化学石英晶体微天平 (EQCM) 研究了 Al 合金表面有机硅烷膜的形成机理和动力学, 考虑合金表面的自然氧化层, 用 ML 模型拟合自然氧化层厚度和有机硅烷膜的厚度和折射率, 探讨了有机硅烷膜的防护机理.

1.3 有效介质近似膜模型

有效介质近似 (EMA) 膜模型可不必考虑混合细节, 将两种或两种以上组分的介质等效为“有效介质”^[19], 从而可将多组分薄膜近似处理为均匀的单层膜. EMA 模型常用于模拟界面层或表面层, 如图 3 所示. 借助 EMA 模型, 可简化光学模型、减少

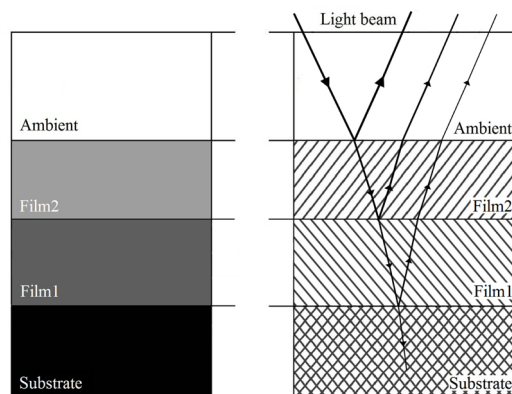


图 2 多层膜模型 (物理与光学) 示意图

Fig. 2 A sketch of multi-layer model (physical and optical) of ellipsometry

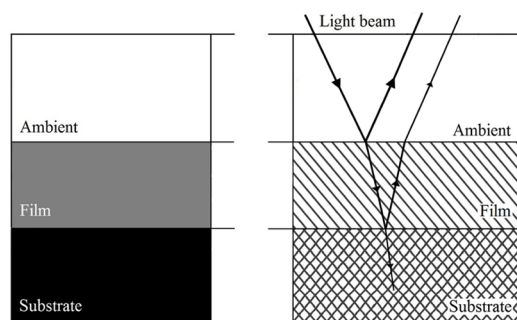


图 1 单层膜模型 (物理与光学) 示意图

Fig. 1 A sketch of single layer model (physical and optical) of ellipsometry

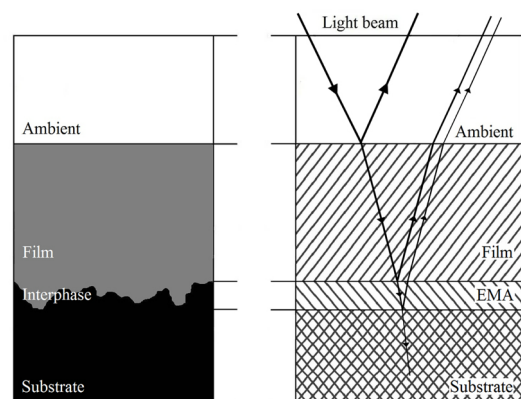


图 3 有效介质近似膜模型 (物理与光学) 示意图

Fig. 3 A sketch of EMA layer model (physical and optical) of ellipsometry

拟合变量数目,并获得混合层厚度及其各组分的含量等信息^[20-22],尤其适用于组分多、分层不明显的腐蚀体系,这在腐蚀研究已广泛应用。

Gils 等^[23]应用 SE 结合总积分散射测量法(TIS)研究了 Cu 在磷酸盐溶液的电化学抛光过程,用 EMA 模型模拟 Cu 基底与其表面氧化物间的界面层,得到电化学抛光腐蚀过程该界面层的厚度和 Cu 表面氧化层粗糙度变化:电压 0~1 V, Cu 表面粗糙度随电压增大, Cu 表面光亮度减小;电压 1~2.2 V, Cu 表面粗糙度随电压减小, Cu 表面光亮度逐增;电压大于 2.2 V,造成 Cu 的点蚀,增大表面粗糙度,降低表面光亮度,故此可确定最适宜的 Cu 电抛光条件。Gray 等^[24]应用 SE 和电化学阻抗谱(EIS)原位研究 Ni 基合金在 HCl 溶液的腐蚀过程,尤其用 EMA 模型研究了镍基合金钝化氧化膜的溶解,结合电子背散射衍射(EBSD)和原子力显微镜(AFM)的实验结果,评价了镍基合金的耐蚀性能。作者课题组^[25]应用 SE 研究了 AZ80 Mg 合金在模拟汗液的腐蚀行为,将腐蚀层视为腐蚀产物与腐蚀介质组成的多孔结构,用 EMA 模型获取腐蚀层的厚度、腐蚀产物在该层所占的体积百分比随腐蚀时间的变化,可更清晰地认识镁合金的腐蚀产物及腐蚀过程。

1.4 梯度膜模型

梯度膜(GL)模型适用于光学常数沿膜厚方向逐渐变化的混合介质薄膜。在 GL 模型中,将薄膜划分成多层极薄膜,并假设各层极薄膜的光学常数不变^[2,10],其本质相当于由多层 EMA 膜构成的 ML 模型,因此往往用于模拟一种组分向另一种组分逐渐过渡的情形,如图 4 所示。Selj 等^[26]用 SE 定量研

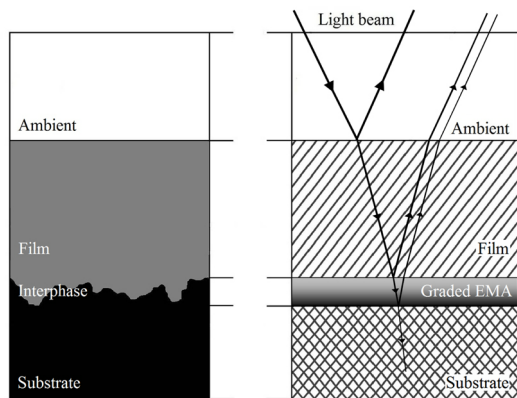


图 4 梯度膜模型(物理与光学)示意图

Fig. 4 A sketch of graded layer model (physical and optical) of ellipsometry

究电化学刻蚀的多孔硅结构,其刻蚀过程的不均匀性导致膜层组成不断变化,因此非常适合用 GL 模型描述该多孔硅刻蚀膜层,并考察了 3 种不同电流密度下,膜层厚度和孔隙率随刻蚀时间的变化,若刻蚀时间大于 60 s 可引起膜层显著的物理性质改变。

1.5 柯西膜模型

对溶液、介电材料等透明材料或低吸收材料,常用柯西膜(CL)模型解析其光学常数。CL 模型采用 Cauchy 公式^[3]描述材料折射率 n 随波长 λ 增加而单调下降,如图 5 所示。

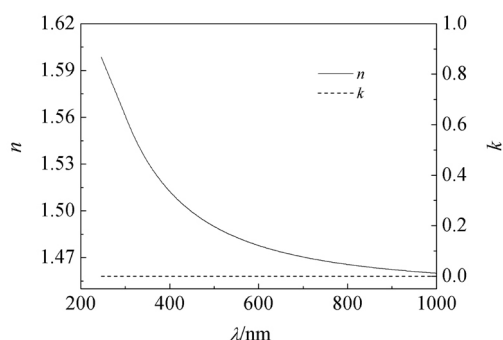


图 5 柯西膜光学常数-波长曲线示意图

Fig. 5 Plots of optical constants-wavelength for Cauchy layer

Schaftinghen 等^[27]应用 SE 结合 EIS、线性伏安法(LV)研究了冷轧钢板上硅烷膜的防腐性能,用 CL 模型拟合硅烷层的光学常数和膜层厚度,结合其它方法的测得:硅烷单体交联形成的分子网能屏障、延缓腐蚀性物质的侵入,从而对冷轧钢板起着防腐保护作用,并推测硅烷膜的防腐机理。Levin 等^[28]应用 SE 结合原子吸收光谱法(AAS)和标准腐蚀试验,研究了四种生物有机化合物(腺嘌呤、嘌呤、半胱氨酸、组氨酸)在烃类介质中对 Cu 的缓蚀作用,用 CL 模型拟合铜表面的透明有机吸附层,拟合该层厚度随时间的变化规律,发现腺嘌呤和嘌呤表现出明显的表面钝化效应(即缓蚀效率高),而半胱氨酸和组氨酸的钝化效应显著低于前两者,缓蚀效率较低。

1.6 劳伦茨振子膜模型

对有吸收的薄膜材料,可用多种振荡子模型描述其光学常数^[10]。劳伦茨振子膜(LL)模型(依据 Drude 经典金属自由电子模型^[29])是最具普遍性的

自由分子模型,应用最广.如图6示出某材料光学常数-波长曲线,该曲线出现2个吸收峰,材料在300 nm和600 nm光谱范围附近均有吸收峰,可用LL模型较好地描述该材料的光学特性. Franquet等^[9]应用红外椭圆偏振光谱技术(IRSE)研究了铝上有机硅烷防腐薄膜的沉积过程,用LL模型拟合有机硅烷层的厚度和光学常数,考察了不同沉积液浓度的有机硅烷层的化学组成和膜层厚度,试图制得理想的防护膜.

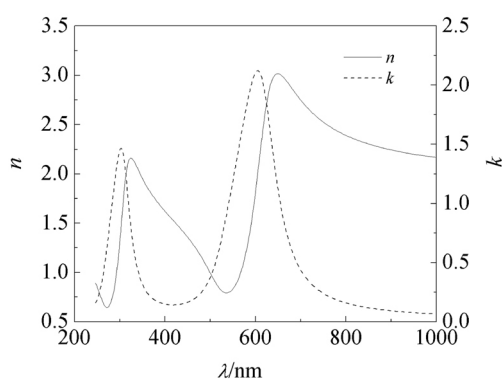


图6 劳伦茨振子膜光学常数-波长曲线示意图

Fig. 6 Optical constants-wavelength curves for Lorentz oscillator layer

综上所述,早期SE研究受其仪器功能和数据分析技术的限制,应用于单一体相材料或单层薄膜,如镁、铝、铜、铁、不锈钢等传统金属及其合金材料的检测^[13-15, 30-32],故该方法表征或测试这类膜层厚度与折射率较为常见.随SE数据处理技术的不断发展,SE的研究对象越发丰富,应用更广泛,且已延伸至混合界面层、多层膜等,其数据处理也日趋复杂.

2 发展趋势

随现代仪器技术的不断发展,SE多波长测试结果更可靠、准确,其波长范围也由可见光波段向紫外、红外方向拓宽,以满足不同的测量需求.同时,SE单次采集全谱的时间从早期数秒缩短至数十毫秒,时间分辨率极大提高^[33],SE的应用范围进一步扩展^[15-16, 21].

2.1 新功能仪器

仪器硬件的改进与组装,使SE技术不断拓展出新功能.如红外光谱技术(IR)与SE结合发展出IRSE^[2-3].红外光谱对分子结构敏感,因此IRSE可作为确定薄膜结构的一种方法,在腐蚀领域已

应用于研究金属表面无机、有机防护膜组成与分子结构.此外,全内反射椭圆偏振光谱测量术(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高灵敏性、高精确定度的优点,又降低了对测量环境的要求^[34-35].TIRE已经成功地应用于原位监控金属的腐蚀过程^[36].近年,基于CCD摄像、计算机图形处理等技术,又发展出了光学椭圆偏振成像技术(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,高空间分辨率的CCD检测器可采集多个点的光学信号,从而可大面积地、以图像形式直观地显示多个样品点结果^[37-38].目前报道的IE的最高空间分辨率0.5 μm,可对50×50 μm²面积进行面扫描^[39],已成功应用于腐蚀研究^[40].

2.2 多样化联合技术

SE数据的解析对光学模型的依赖性极大,若先用扫描电子显微镜(SEM)^[41]或透射电子显微镜(TEM)^[8]等方法确定膜层结构,则可为建立确切描述该结构的光学模型提供可靠依据.

SE数据的解析往往需要同时拟合多个参数,而拟合结果往往又与参数初值有关.若采用其它现代化表征技术先确定某些参数,如用X射线光电子能谱(XPS)^[42-43]、X射线衍射(XRD)^[44]等技术确定膜层成分进而据光学手册^[45]确定该物质的复折射率,用AFM测量样品表面粗糙度作为光学模型的表面层厚度^[8, 46],则有助于正确设置参数初值,使SE数据解析更准确可靠.

另外,SE拟合金属腐蚀机理和动力学信息,还可与EQCM^[18]、EIS^[47]、扫描开尔文探针(SKP)^[48]等其它研究技术相互印证,使其结论更全面、更符合实际.

2.3 不依赖模型的数据解析方法

近期研究者已意识到SE数据定量解析对模型依赖性过强,因而提出了不必借助于模型的解析方法. Erbe课题组^[49]据Lekner's的微扰理论,处理SE数据时,不建立光学模型而直接采用椭圆偏振扰动分析方法,并研究了碱式碳酸盐溶液中Zn表面膜层的变化.作者课题组提出据分形理论分析电化学原位SE数据,联合电化学噪声谱技术研究了某些缓蚀剂对Mg合金的缓蚀作用.这些SE数据分析新方法避免了模型对拟合结果准确

性的影响,简化了拟合过程,但对腐蚀过程的分析尚不完善,还不能获得较精确的定量结果.

3 结 语

SE 有高灵敏度、非破坏性等优点,极适合获取腐蚀界面的动态变化信息,对腐蚀研究有独到之处、应用广泛. 随仪器功能的发展、联合技术的多样化以及数据解析技术的进步,利用 SE 将可更精确地描述复杂腐蚀界面的真实图景.

参考文献(References):

- [1] Xiao J M (肖纪美). General corrosion—the corrosion and control method[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1994: 1
- [2] Tompkins H G, Irene E A. Handbook of ellipsometry[M]. New York: William Andrew, Inc., 2005: 1.
- [3] Fujiwara H. Spectroscopic ellipsometry: Principles and applications [M]. West Sussex: John Wiley & Sons, Inc., 2007: 1.
- [4] Azzam R M A, Bashara N M. Ellipsometry and polarized light[M]. New York: North-Holland Publishing Co., 1977: 270.
- [5] Vedam K. Spectroscopic ellipsometry: A historical overview[J]. Thin Solid Films, 1998, 313-314: 1-9.
- [6] 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.
- [7] Lei J L(雷惊雷), Wu L L(吴良柳), Li L J(李凌杰), et al. Applications of ellipsometry in the investigations of electrode-solution interface[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2013, 19(1): 29-36.
- [8] Campestrini 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.
- [9] 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): 76-84.
- [10] 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.
- [11] Petit J A, Dabosi F. An ellipsometric approach to localized corrosion processes[J]. Corrosion Science, 1980, 20(6): 745-760.
- [12] Berlouis L E A, Mamman D A, Azpuru I G. The electrochemical behaviour of copper in alkaline solutions containing fluoride, studied by *in situ* ellipsometry[J]. Surface Science, 1998, 408(1/3): 173-181.
- [13] Hara N, Kobayashi Y, Kagaya D, et al. Formation and break down of surface films on magnesium and its alloys in aqueous solutions[J]. Corrosion Science, 2007, 49(1): 166-175.
- [14] Ohtsuka T, Hyono A, Sasaki Y. Potential modulation reflectance of passivated type 304 stainless steel in sulfuric acid solution[J]. Electrochimica Acta, 2012, 60(15): 384-391.
- [15] 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 by means of *in situ* spectroscopic ellipsometry[J]. Corrosion Science and Protection Technology(腐蚀科学与防护技术), 2009, 21(3): 236-238.
- [16] Schaftinghen T V, Joiret S, Deslouis C, et al. *In situ* raman spectroscopy and spectroscopic ellipsometry analysis of the iron/polypyrrole interface[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(39): 14400-14409.
- [17] Georgiou D, Laskarakis A, Logothetidis S, et al. Optical properties of hybrid polymers as barrier materials[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(18): 8023-8029.
- [18] Pen C L, Vuilleminb B, Gils S V, et al. *In-situ* characterisation of organosilane film formation on aluminium alloys by electrochemical quartz crystal microbalance and *in-situ* ellipsometry[J]. Thin Solid Films, 2005, 483(1/2): 66-73.
- [19] Aspnes D E, Theeten J B. Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry[J]. Physical Review B, 1979, 20(8): 3292-3302.
- [20] Zhang X, van den Bos C, Sloof W G. Comparison of the morphology and corrosion performance of Cr(VI)-and Cr(III)-based conversion coatings on zinc[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 199(1): 92-104.
- [21] 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.
- [22] Kumar N, Yang Y, Noh W, et al. Titanium diboride thin films by low-temperature chemical vapor deposition from the single source precursor Ti(BH₃)₃(1,2-dimethoxyethane) [J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(15): 3802-3807.
- [23] Gils S V, Pen C. L, Hubin A, et al. Electropolishing of

- copper in H_3PO_4 ex situ and in situ optical characterization[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007, 154(3): C175-C180.
- [24] Gray J J, El Dasher B S, Orme C A. Competitive effects of metal dissolution and passivation modulated by surface structure: An AFM and EBSD study of the corrosion of alloy 22[J]. *Surface Science*, 2006, 600(12): 2488-2494.
- [25] Zhang S T, Wu F J. Ellipsometric analysis of corrosion behavior of 3C magnesium alloy surface touched by simulated sweat[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2011, 43(3): 752-756.
- [26] Selj J, Thøgersen A, Foss S E, et al. Ellipsometric study of the influence of chemical etching on thin porous silicon structures[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(9): 2998-3001.
- [27] Schaftinghen T V, Pena C L, Terryn H, et al. Investigation of the barrier properties of silanes on cold rolled steel [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(17/18): 2997-3004.
- [28] Levin M, Wiklund P, Leygraf C. Bioorganic compounds as copper corrosion inhibitors in hydrocarbon media[J]. *Corrosion Science*, 2012, 58:104-114.
- [29] Saxena A N. Changes in the phase and amplitude of polarized light reflected from a film-covered surface and their relations with the film thickness[J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1965, 55(9):1061-1072.
- [30] Nguyen H V, An I, Collins R W. Evolution of the optical functions of thin-film aluminum: A real-time spectroscopic ellipsometry study[J] *Physical Review B*, 1993, 47(7): 3947-3965.
- [31] Hanekamp L J, Lisowski W, Bootsma G A. Spectroscopic ellipsometric investigation of clean and oxygen covered copper single crystal surfaces[J]. *Surface Science*, 1982, 118(1/2): 1-18.
- [32] Sato N, Kudo K, Noda T. Single layer of the passive film on Fe[J]. *Corrosion Science*, 1970, 10(11): 785-794.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] Arwin H, Poksinski M, Johansen K. Total internal reflection ellipsometry: Principles and applications[J]. *Applied Optics*, 2004, 43(15): 3028-3036.
- [36] 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.
- [37] Asinovski L, Beaglehole D, Clarkson M T. Imaging ellipsometry: Quantitative analysis [J]. *Physica Status Solidi A*, 2008, 205(4): 764-771.
- [38] Wurstbauer U, Röling C, Wurstba U, et al. Imaging ellipsometry of graphene [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(23): 231901-231903.
- [39] Zhan Q W, Leger J R. High-resolution imaging ellipsometer[J]. *Applied Optics*, 2002, 41(22): 4443-4450.
- [40] Carnali J O, Lugo G M, Sharma A, et al. Inhomogeneous glass surfaces resulting from rapid forming operations-evidence from differential corrosion[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 341(1/3): 101-109.
- [41] 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 Science and Engineering B*, 2012, 177(2): 239-244.
- [42] Barshilia H C, Rajam K S. Growth and characterization of chromium oxide coatings prepared by pulsed-direct current reactive unbalanced magnetron sputtering[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255(5): 2925-2931.
- [43] Kazansky L P, Kuznetsov Y I, Andreeva N P, et al. Self-assembled monolayers of flufenamate anions on mild steel surface formed in aqueous solution[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257(4): 1166-1174.
- [44] Narayanan R, Seshadri S K, Kwon T Y, et al. Corrosion of anodic TiO_2 coatings on Ti-6Al-4V in simulated body fluid[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2007, 86(2): 502-509.
- [45] Palik E D. Handbook of optical constants of solids[M]. San Diego: Academic Press, 1993: 1.
- [46] 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.
- [47] Liu Y L, Yu Z F, Zhou S X, et al. Self-assembled monolayers on magnesium alloy surfaces from carboxylate ions

- [J]. Applied Surface Science, 2006, 252(10): 3818-3827. 116(2): 1805-1811.
- [48] Ozkanat O, Salgin B, Rohwerder M, et al. Scanning Kelvin probe study of (oxyhydr)oxide surface of aluminum alloy[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, [49] Chen Y, Erbe A. *In situ* spectroscopic ellipsometry during electrochemical treatment of zinc in alkaline carbonate electrolyte[J]. Surface Science, 2013, 607: 39-46.

Applications of Spectroscopic Ellipsometry in Corrosion Investigation

LI Ling-jie, HE Yu-ling, LEI Jing-lei*, ZHANG Sheng tao

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

Abstract: As a highly-sensitive and non-destructive *in situ* technique, spectroscopic ellipsometry has been widely applied in corrosion investigation to acquire the dynamic information of the "electrode-medium" interface during corrosion. This paper lays out some representative demonstrations in several established optical models used to interpret data obtained with spectroscopic ellipsometry in corrosion investigation. In addition, the latest trends in development of this technique are analyzed.

Key words: spectroscopic ellipsometry; corrosion; interface; optical model