

激光在电化学中的应用(I)^①

任 斌 田中群*

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, 厦门, 361005)

摘要 本文是激光在电化学中应用的综述第一部分. 简要介绍激光电化学的特点、历史和有关实验装置; 综述激光在电沉积、电聚合、电极材料改性、表面刻蚀、电化学吸脱附、控制电化学反应、光电化学开关与信息存储等方面的应用.

关键词 激光, 电化学, 应用, 综述

1960年第一台激光器的诞生引起了整个科学技术领域的一场革命. 激光具有极高的光子简并度(10^{17}), 因此在单色性、亮度、方向性和相干性方面具有其它光源无法比拟的优点^[1]. 激光有高的单色性, 在许多光谱范围内波长可调, 因此可以按照反应的需要施加合适能量, 选择最佳波长以产生最佳效果; 激光的方向性好, 可通过光学系统聚焦成微米至亚微米级的光斑, 从而具有很高的空间分辨特性; 激光的亮度高, 且脉冲激光的脉宽从几十微秒量级(静态)到纳秒量级(调Q)以至到皮秒量级(锁模输出)甚至更短, 脉冲输出峰值功率可从几兆瓦级甚至百兆瓦量级, 这样高峰值功率的激光作用于表(界)面会产生一系列光、热、非线性效应. 总之, 激光提供了最高分辨、最灵敏和最快速的探测方法和激发方法.

传统的电化学研究方法以电信号为激励和检测手段, 已不能适应扩大了的研究对象和深入微观的要求. 因紫外或可见光容易穿过(电化学)固/液体系的溶液层到达电极表面以及激光固有的特点, 以紫外或可见激光作为研究电化学的激励和检测手段逐渐受到重视. 激光首次应用于电化学体系是1967年Lee^[2]等利用二次激光现场研究在Ag和Si电极表面二次谐波的产生, 这些物理学家们的主要目的是研究激光在固/液界面产生非线性光学效应. 直至七十年代, 人们才有目的地将激光应用于电化学研究. 1973年Fleischmann等将激光拉曼光谱应用于电化学研究^[3], 并于1974年在银电极体系获得表面增强拉曼散射(SERS)谱^[4]. 1979年Von Gutfeld则把激光用于增强电沉积的研究^[5]. 到了八十年代激光便较广泛应用于电化学领域, 大致可分为两方面: 1. 利用激光影响和控制电极过程及改变电极表面性质. 如激光诱导(增强)电沉积、电聚合、吸脱附、表面抛光、刻蚀和改性、控制及光电化学开关与存贮; 2. 利用激光导致电化学体系的电、热、声、光信息, 将其作为表(界)面的探测手段. 如开展光声光谱, 光热光谱, 光电流谱, 光电压谱, 光发射谱, 二次谐波(SHG)、三次谐波(THG)、和频(SFG)、反射谱、全息谱、瑞利散射, 拉曼散射、超拉曼散射等方面的研究. 本文将介绍第一方面的应用.

激光电化学研究系统一般分为三部分: 控制检测记录系统(锁相放大器、恒电位仪、检测

① 本文1995-09-06收到

器、扫描装置、传感器和计算机)、激光光学系统(激光器、光纤、反射镜、光闸、斩波器和聚焦透镜)和电解池系统. 用于激光电化学研究的电解池一般为带有光学玻璃的电解池, 研究电极表面与光学玻璃之间的电解液层厚度可根据需要进行调节, 也可简单地采用电极表面朝上的敞开式电解池, 激光可通过透镜、光纤或者光学显微镜聚焦后照射在电极表面, 还可在光路上装上光闸以控制激光照射时间和强度, 研究可在施加某一电极电位或在开路电位下进行. 图1为一常用的激光电化学研究系统. 激光具有高的聚焦性和能量, 当激光照射电极后会产生一系列的效应^[6]: (1) 激光照射电极表面会引起界面温度上升, 使平衡电位正移, 从而降低电极反应的活化能, 使反应在较理想的电位区间进行, 而且激光越强, 正移越多. (2) 由于界面温度上升, 使附近液层产生剧烈的热扰动, 加快了传质速度, 使反应速度加快. (3) 若选择合适的波长, 还会引起体系有关物种的光吸收和反应. 由于激光的高空间分辨能力, 仅在基底上光照的微区内激发、诱导反应, 使其在电化学微区研究中发挥重要作用.

激光在电化学沉积研究中的应用最广泛, 并具有两种本质不同的作用. 一种是激光增强电沉积, 一些体系在正常条件下可以发生电沉积, 但是沉积的速度慢, 沉积的表面形貌不理想. 通过大功率的激光照射使发生增强成核, 从而实现

理想而快速的沉积. 早在1979年 Von Gutfeld 等就开始用激光(功率密度 10^4 W/cm^2)研究电沉积, 发现在光照射区的电沉积速度比未照射区快 10^3 倍, 若采用激光扫描, 则有可能在基底沉积上具有一定宽度和长度的线(若光斑足够小, 线细可达 $4 \mu\text{m}$). 如果采用脉冲激光配合脉冲电沉积, 可以有更高的分辨率, 因为它减少因热扩散引起的边缘效应而产生的电沉积^[5], Von Gutfeld 据此而提出激光增强沉积和刻蚀的机理及其应用前景^[7]. 郁祖湛等提出用激光束照射金属或非金属表面实现金属电沉积或化学沉积, 此方法比常规方法电镀快几千倍, 并具有高选择性, 可实现激光照射区无遮盖的局部沉积^[8], 并实现了不同基底上Ag和Au的激光诱导电沉积以及Pd和Cu的化学沉积^[9]. Zouari 用脉冲激光进行Zn在Zn基底上的沉积, 发现Zn的电沉积过程很大程度地受到激光脉冲的影响, 光照提高了电流密度, 使沉积过程高速进行^[10], 得到更为规则和致密的结构, 并且颗粒的粒度和枝晶明显变小^[11]. Lin 等在Glass|Cr|Ni或Cu上利用激光(功率密度 2 kW/cm^2)增强电沉积铅-锡焊料, 发现电位正移了 $20 \sim 30 \text{ mV}$ ^[12].

另一种是激光诱导沉积, 即在正常条件下, 在基底上不发生沉积, 而在光照下可实现沉积.

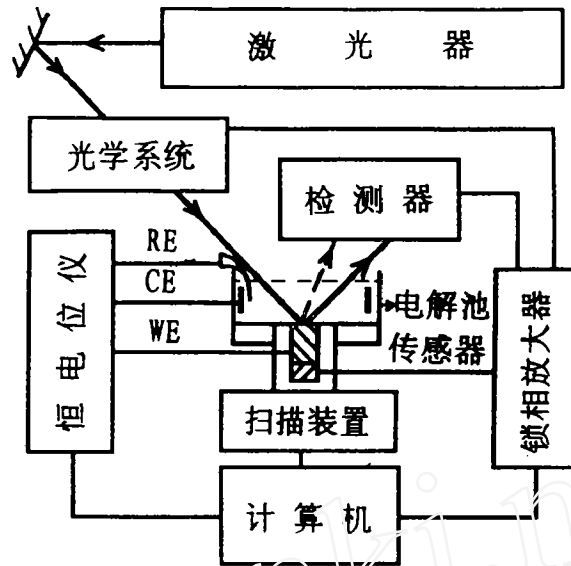


图1 激光电化学研究装置示意图

Fig 1 Schematic diagram of setup for laser-electrochemistry studies

比较典型的是半导体基底或聚合物电极上,在较高能级激光(如UV激光)的照射下,基底吸收UV光子,并产生光生电子,光生电子不复合的扩散到电极表面与溶液中的金属离子反应,并使之还原,从而沉积到基底上,这种条件下的沉积不需要大功率的激光,只要激光能级足够高,以能激发产生光生电子或空穴即可. Schrott 等用激光照在聚酰亚胺电极上进行Pd的沉积,发现只有光照的地方才有明显的Pd^[13]. Bade、Schultze 等人研究了在薄半导体膜、多晶金属和绝缘石英基底上激光诱导(功率 $\mu\text{W}\sim 100\text{ mW}$)电化学沉积Cu和Ag的行为^[14],以及在Ti|TiO₂电极上激光诱导Ag的沉积,并在阳极极化的Ti电极上激光诱导氧化膜的形成^[15]. Kautek 等在加阴极电位的p-型Si上沉积过渡金属细线,并研究了影响电沉积过程的因素^[16]. Zahavi 等利用激光诱导Au高速高选择性地直接电镀于半导体和聚合物电极上^[17],并对在脉冲激光照射下的半导体、聚合物以及陶瓷基底上的金属的电沉积作了综述^[18]. Davydov 综述了包括激光诱导阳极溶解和阴极沉积的激光电化学加工^[19]. 由于激光诱导沉积利用的是激光的高能量和高的空间分辨率,若能使用共焦显微系统或紫外激光进一步缩小激光束则有望沉积上更小的图案.

类似于电沉积,利用激光在电极表面及溶液中引起的各种效应能使导电聚合物的电聚合过程大大加快. 若选择合适的激光波长,还能引起体系的光化学吸收,对于某些导电聚合物的电化学合成,这种光化学效应有可能修饰产物的结构和性能. Okano 等人研究了在TiO₂电极上的吡啶的光电化学聚合,发现聚合电位范围加宽且聚合速度加快^[20]. 并研究了在ZnO电极上的吡咯的电聚合过程,发现由于ZnO的光溶解消耗了空穴,而使聚合效率较常规方法的低^[21]. 钟传健等人首先报道了激光对金属电极上吡咯的电聚合有光电催化作用,使吡咯聚合电位降低了约300 mV^[22]. Jin 等对在激光照射下的中性溶液中金电极上聚苯胺的电沉积进行了研究,发现聚苯胺在光照射下中性溶液中金电极上聚苯胺的电沉积进行了研究,发现聚苯胺在光照射下可以较低的过电位沉积^[23]. Li 等用激光电化学方法研究了聚乙烯咪唑的掺杂聚合及其与吡咯的掺杂共聚合,发现此方法得到了导电聚合物在结构和性能等方面都有很大的改善,与常规电化学聚合得到的导电聚合物在结构和性能等方面都有很大的改善,与常规电化学聚合得到的导电高聚物相比,导电率提高了一个数量级^[24]. Kamat 等人利用激光诱导的光电化学在半导体电极上产生的光生载流子进行氧化聚合^[25]. Decker 等利用紫外激光照射,系统的研究了丙烯酸酯单体的交联聚合^[26,27,28],由于紫外激光具有光子能量高、空间相干性好等特点,不但能使聚合速度加快,而且能满足立体光刻和微电子加工的高分辨率的要求.

激光用于腐蚀科学的研究最早开始于1980年^[29]. 由于激光照射引起的微区热效应,使得在此区域内的传荷、传质过程加快,增强了被研究电极与腐蚀剂间的化学作用,从而诱导发生微区腐蚀. 若利用此性质,可对电极进行刻蚀. Hsiao 等研究了Cu²⁺/Cu在酸体系中激光诱导的热偶行为,即当激光功率适当时进行电沉积,当功率大到一定值时却发生腐蚀^[30],并利用激光(功率密度 $2.0\times 10^5\text{ W/cm}^2$)在CuSO₄溶液中刻蚀铜片^[31]. Lescuras 等用喷射装置,在激光照射下,把电解液喷射到电极表面,构成回路,对电极刻蚀. 他们发现,由于电流密度的提高,刻蚀速度可达10 $\mu\text{m/s}$,但其分辨率受喷嘴口径的限制^[32]. Shor 等以深能级紫外激光(功率密度 $5\sim 5000\text{ W/cm}^2$)、把HF作为刻蚀剂对n型 $\beta\text{-SiC}$ 进行光电化学刻蚀,刻蚀度可达1~100 $\mu\text{m/min}$,远比用RIE方法刻蚀速度快^[33].

除了利用激光对电极进行刻蚀外,还可直接利用它来研究电极的点蚀行为. 由于常规的电

化学方法去钝化具有表面不确定性,因而Ulrich等用聚焦激光照射电极表面微区以选择性去钝化目的,亦即使激光照射具有钝化膜保护的金属电极,在金属/溶液的内层产生热机械作用,导致钝化膜的机械去除.采用激光以后表面不确定性虽依然存在,但可使其范围缩至微区.此方法可产生新鲜的金属表面,成为金属去钝化、微区腐蚀和点蚀研究的有力工具^[34].点蚀是相当复杂的电化学反应,而Oltra等在这方面做了比较多的有意义的工作^[35,36,37],如果在Ni膜上利用激光的高能量使钝化膜剥落,在Ni膜上形成直径0.1 mm的点蚀点,此时根据所加的电位可接着产生点蚀或重新钝化. Alkire等在控电位条件下把钝化处理过的Al浸入溶液,用聚焦激光照射,能在微区内产生定位去钝化,产生Al的点蚀,并发现点蚀的电流密度与 $t^{1/2}$ 成线性关系,并可能产生阵列点蚀,从而可望用来研究邻近点蚀点间的相互作用^[38].

在腐蚀方面,激光主要是用于防腐的研究. Draper、Tjong和Moore等人发现合金经激光进行表面的熔融而后快速冷却(10^7 K/s),由于熔融后表面组分发生改变或产生了更为致密的结构,使合金在酸和盐中的抗腐蚀能力大大加强^[39,40,41].利用此技术可对金属(合金)进行改性.

由于激光具有很高的功率密度,采用高功率激光将使电极表面发生巨大变化,致使发生表面抛光、表面重熔快凝以及表面的合金化.若用高能量脉冲激光束(80 W)在氧气氛中对金刚石表面选区氧化,可实现对金刚石的抛光.但这种方式也会导致表面产生微缺陷^[42]. Schumann等发现通过激光辐射可以提高聚合物的导电率,用激光照射聚酰亚胺和聚苯咪唑电极,发现聚合物的导电率提高了15个数量级^[43]. Jaworski、Ponn和Hershenhart等以激光照射玻碳电极表面,发现可引起玻碳电极上传荷速率的增大,出现活化现象,激光活化只在表面引起极微小的变化,主要使表面层中的碳微粒和杂质以脱附的形式移走,这样可现场制备新鲜的具有电化学反应活性的玻碳电极^[44~47]. Jaworski还探讨了影响此电极动力学的原因以及激光活化的机理^[48].

关于激光诱导吸脱附的研究还刚开始.如在金电极上由两种不同的硫醇共吸附来制备混合硫醇的自组装(self-assembly, SA)单分子层,通常难以控制两种吸附硫醇的组分比例. Takehara等采用激光诱导脱附后再吸附的技术,以GSH和DDM两种硫醇,先在电极上拉一层DDM,而后用两种不同的方式制作混合吸附电极.一是用未聚焦的激光照射整个电极,得到的是GSH在表面随机分布的电极.另一是采用聚焦激光照射电极上的几个点,得到的是只在光照点有GSH的电极^[49].今后的研究可选用特定功率或波长的激光来诱导特定物种的吸附或脱附,从而可选择性地修饰电极表面.

由于激光的单色性好,当某一频率激光照射于电极表面时,若能使电极或电极表面的膜转变成具有电化学反应活性的结构,那么在体系中就能发生电化学反应,就能检测到法拉第电流,即激光能控制反应起着开关的作用. Fujihira等用LB膜和SA膜修饰的金电极作为离子开关电极,膜上有光响应的亲水基和亲油基,让电极与常规电解池中的氧化还原物种接触.当光响应的LB或SA膜能完全阻止电化学反应时,就不能观察到法拉第电流,此时LB膜或吸附的单层就阻碍电化学反应.若用特定频率光照射电极表面致使膜转变成活性结构,修饰膜的电极便允许溶液中的某些物种进行电化学反应.当用另一频率的光再照射电极时,可使之恢复阻化状态,从而实现光控开关电化学反应的作用^[50]. Liu等提出一种利用偶氮苯衍生物通过光和电化学反应控制从而实现信息存储的体系.稳定的HABD态的偶氮苯衍生物通过电化学反应变成反式偶氮苯衍生物,其反式结构通过激光照射转化为顺式,顺式结构则经过电化学反应还原恢复成

HABD 态的偶氮苯衍生物. 其中激光起着促使顺反异构体转化的作用^[15]. Yang 等利用在激光照射和一定电化学条件下氧化铅能进行多种价态的转换, 实现信息的存储及读写^[52]. 利用激光诱导发生物种结构或形态的改变从而实现信息的存储的研究将可能成为一个活跃的领域.

虽然激光电化学研究的涉及面很广, 但是应注意到许多工作方处在起步和探索阶段, 是一急待开发的重要新领域. 上述研究除了激光增强电化学沉积的研究之外, 各方面工作所报道的文章往往少于十篇, 有的仅有一两篇, 甚至未见对于激光应用电化学进行全面综述的文献. 除了激光器比常规电化学仪器昂贵等许多原因以外, 由于许多电化学者往往认为激光仅可提供一个高功率的热源而已, 而忽略了激光所具有很高的能量、时间和空间分辨率的特点, 这就在某种程度上自我地限制了激光电化学研究的广泛开展. 随着激光技术的飞跃发展和日益完善, 各类高性能的超短脉冲激光器和可调谐激光器的研制成功进一步拓宽了激光电化学的研究领域, 并且随着各种价格低廉、性能可靠的小型激光器的普及和国产激光器的推出, 以及利用各类分束器和光纤分享激光器, 将使得更多的电化学工作者应用激光技术成为可能. 激光电化学也将为电化学的发展作出更大的贡献.

Applications of Laser in Electrochemistry(I)

Ren Bin Tian Zhongqun*

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of a Solid Surface,
Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract This paper is the first part of a comprehensive review of laser applied in electrochemistry. At first, it briefly introduces the advantages, history and experimental setup of laser electrochemistry. Then it reviews laser applications in electrochemical deposition, polymerization, etching, polishing, corrosion, adsorption/desorption and reactions as well as photoelectrochemical switching and storage.

Key words Laser, Electrochemistry, Application, Review

References

- 1 耿文学著. 激光及其应用. 石家庄: 河北科学技术出版社, 1986
- 2 Lee C H, Chang R K, Bloembergen N. Nonlinear electroreflectance in silicon and silver. *Phys. Rev. Lett.*, 1967, 18:167
- 3 Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. Raman spectra from electrode surfaces. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1973:80
- 4 Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem. Phys. Lett.*, 1974, 26:163
- 5 Von Gutfeld R J, Tynan E E, Metfeld R J et al. Laser-enhanced electroplating and maskless pattern generation. *Appl. Phys. Lett.*, 1979, 35:651
- 6 王旭红, 周焕钧, 郁祖湛. 激光增强电沉积铜过程的研究. *化学学报*, 1993, 51:341

- 7 Von Gutfeld R J, Acosta R E, Romankiw L T. Laser-enhanced plating and etching mechanism and application. *IBM J. Res. Dev.*, 1982, 26:136
- 8 王建, 郁祖淇. 激光诱导陶瓷片上化学沉积金的研究. 第七届全国电化学会议论文摘要集, 长春, 1993: 321
- 9 郁祖淇, 曾 鑫. 在微晶玻璃和聚酰亚胺上激光诱导镀钯的研究. 第七届全国电化学会议论文摘要集, 长春, 1993: 319
- 10 Zouari I, Lapique F, Calvo M, Cabrera M. Zinc electrodeposition assisted by a pulsed YAG laser beam-effect of hydrodynamic condition. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139: 2 163
- 11 Zouari I, Lapique F, Calvo M, Cabrera M. Laser assisted metal deposition-comprehensive investigation of Zinc deposition. *Chem. Eng. Sci.*, 1990, 45: 2 467
- 12 Lin Q, Sheppard K G, Datta M, Romankiw L T. Laser-enhanced electrode deposition of Lead-Tin solder. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139: L62
- 13 Schrott A G, Braren B, O' Sullivan E J M, Saraf R. Abstracts of 183th American Electrochemical Society Meeting, Hawaii, USA, 1993, 93-1: 872
- 14 Bade K, Karstens O, Michaels A, Schultze J W. Localization of electrode reactions by a focused laser beam. *Faraday Diss.*, 1992, 94: 45
- 15 Karstens O, Küpper M, Schultze J W, Bacher W. Abstracts of 44th ISE Annual Meeting, Berlin, Germany, 1993: 373
- 16 Kautek W, Sorg N, Paatsch W. Laser-induced electrodeposition of transition metals on silicon. *Electrochim. Acta.*, 1991, 36: 1 803
- 17 Zahavi J, Tamir S, Halliwell M. Laser-induced direct metal deposition on semiconductor and polymeric substrates from electroplating solution. *Plat. Surf. Finish.*, 1986, 73: 57
- 18 Zahavi J. Matelization via pulse laser irradiation on semiconductor, polymeric and ceramic substrates from electroplating solution. *Isr. J. Technol.*, 1988, 24: 585
- 19 Davydov A D. Laser electrochemical machining of metals. *Russ. J. Electrochem.*, 1994, 30: 871
- 20 Okano M, Itoh K, Fujishima A, Honda K. Photoelectrochemical polymerization of pyrrole on TiO₂ and its application to conducting pattern generation. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, 134: 237
- 21 Okano M, Kikuchi E, Itoh K, Fujishima A. Photoelectrochemical polymerization of pyrrole on ZnO and its application to conducting pattern generation. *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 135: 1 641
- 22 钟传健, 田中群, 田昭武. 吡咯电化学聚合的现场ESR波谱和Raman光谱研究. 中国科学(B辑), 1989, (12): 1 233
- 23 Ji J Y, Teramae N, Haraguchi H. *Chem. Lett.*, 1993, (1): 101
- 24 Li Y L, Yang J H, Xu J R, Li S Z, Li J C, Wan M X. Poly(N-vinylcarbazole) and polypyrrole composites synthesized by laser-electrochemical polymerization. *Synth. Met.*, 1995, 72: 41
- 25 Kamat P V, Basheer R, Fox M A. Polymer-modified electrodes: Electrochemical and photoelectrochemical polymerization of 1-vinylpyrene. *Macromolecules*, 1985, 18: 1 366
- 26 Decker C. Ultrafast polymerization of epoxy-acrylate resins by pulsed laser irradiation. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1983, 21: 2 451
- 27 Decker C. Laser-induced polymerization. *ACS Symp. Ser.*, 1984, 266: 207
- 28 Decker C, Moussa K. Photopolymerization of multifunctional monomers in condensed phase. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1987, 34: 1 603
- 29 Draper C W, Woods R E, Meyer L S. *Corrosion(NACE)*, 1980, 36: 405
- 30 Hsiao M C, Wan C C. Thermogalvanic behavior of acidic Cu²⁺/Cu system induced by laser irradiation. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140: 1 334
- 31 Hsiao M C, Wan C C. The effect of pH on the localized etching process induced by laser irradiation. *J.*

- Electrochem. Soc.*, 1994, 141:943
- 32 Lescuras V, Zouari I, Ben Farah M, Andre J C, Lapique F. Abstracts of 44th ISE Annual Meeting, Berlin, Germany, 1993:683
- 33 Shor J S, Zhang X G, Osgood R M. Laser-assisted photoelectrochemical etching of n-type beta-SiC. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139:1 213
- 34 Ulrich R K, Alkire R C. Initiation of single corrosion pits by focused laser illumination. *J. Electrochem. Soc.*, 1981, 128:1 169
- 35 Oltra R, Indrianjafy G M, Roberge R. Effect of electrical transient coupling phenomena on the initiation of pits by a pulsed laser. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140:343
- 36 Oltra R, Indrianjafy G M. Depassivation experiments by laser-pulse-induced spallation. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139:L78
- 37 Oltra R, Efimov I O. Calibration of an electrochemical quartz crystal microbalance during localized corrosion. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141:1 838
- 38 Akdire R, Feldman M. Initiation of single corrosion pits on pure aluminum by focused laser illumination. *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 135:1 850
- 39 Moore P G, McCafferty E. Passivation of Fe/Cr alloys prepared by laser-surface alloying. *J. Electrochem. Soc.*, 1981, 128:1 391
- 40 Draper C W, Woods R E, Meyer L S. Enhanced corrosion resistance of laser surface melted aluminum bronze D (CDA-614). *Corrosion(NACE)*, 1980, 36:405
- 41 Tjong S C, Ku J S, Ho N J. Some aspects of electron beam welded and laser welded ferritic Fe-22Cr-3Mo-5Ni-0.3Ru alloy. *J. Mater. Sci.*, 1994, 29:2 648
- 42 Ravi K V, Zarifis V G. Laser polishing of diamond. 183th American Electrochemical Society Meeting, Hawaii, USA, 1993, 93-1:769
- 43 Schumann M, Sauerbrey R, Smayling M C. Permanent increase of the electrical conductivity of polymers induced by ultraviolet laser irradiation. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 58:423
- 44 Huang W H, McCreery R L. Electron transfer kinetics of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ on laser-activated and CN^- modified Pt electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 326:1
- 45 Jaworski R K, McCreery R L. Laser activation of carbon microdisk electrodes; surface oxide effects on $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$ kinetics. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 369:175
- 46 Poon M, McCreery R L. In situ activation of glassy carbon electrodes. *Anal. Chem.*, 1986, 58:2 745
- 47 Hershenthart E, McCreery R L, Knight R D. In situ cleaning and activation of solid electrode surfaces by pulsed laser light. *Anal. Chem.*, 1984, 56:2 256
- 48 Jaworski R K, McCreery R L. Laser-induced transient currents on glassy carbon electrodes-double layer and ion adsorption effects. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 140:1 360
- 49 Takehara K, Yamada S, Ide Y. Use of the laser-desorption technique for the preparation of a mixed-thiol monolayer on a gold electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 333:339
- 50 Fujihira M, Nishiyama K, Kurihara M, Matsumura K. Photochemical switching of electrochemistry: simulation of visual system. Abstracts of 183th American Electrochemical Society Meeting, Hawaii, USA, 1993, 93-1:2 210
- 51 Liu Z F, Hashimoto K, Fujishima A. Photoelectrochemical information storage using an azobenzene derivative. *Nature*, 1990, 347:658
- 52 Yang Y, Chen X G, Lin Z G. Local photocurrent characteristic of Lead oxide films acid solution and an "optical storage" phenomenon. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142:L52