



XPS 分析过程中射线对样品损伤探究

闫曙光^{1,2}, 刘岁林¹, 刘睿², 宋红杰^{2*}, 吕弋^{1,2}

(1. 四川大学分析测试中心, 成都 610064; 2. 四川大学化学学院, 成都 610064)

摘要: X 射线光电子能谱(XPS)分析过程中, X 射线会引起部分样品表面发生物理化学变化, 导致获得的 XPS 数据不能真实反馈样品表面物理化学状态。明确 X 射线对样品表面物理化学性质的影响和规律, 是准确获取 XPS 数据的关键。实验选取多种具有代表性的样品, 获得了连续 X 射线辐照下 XPS 分析结果, 探究了 X 射线对样品表面物理化学状态的影响。结果表明, 对于部分特殊样品 X 射线会产生表面物理灼伤、热分解、破坏不稳定化学键, 甚至引起还原反应。该文阐述了 XPS 分析过程中 X 射线对样品表面物理化学状态影响的规律和降低 X 射线对分析结果影响的方法, 为高效、准确获得 XPS 数据提供了理论支撑。

关键词: X 射线光电子能谱; X 射线辐照; 结合能; 物理损伤; 化学损伤

中图分类号: N33; O462-5

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20230483

Study on the Radiation-Induced Sample Damage in X-Ray Photoelectron Spectroscopy

YAN Shuguang¹, LIU Suilin¹, LIU Rui², SONG Hongjie^{2*}, LYU Yi^{1,2}

(1. Analytical and Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064, China;

2. College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: High energy X-ray irradiation can cause physicochemical changes on the surface of some samples, causing in the obtained X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) data cannot truly give feedback to the physicochemical state of the sample surface in the process of XPS analysis. Clarifying the influence and rules of X-ray on the physicochemical properties of the sample surface is the key to accurately obtaining XPS data. Herein, a variety of representative materials are selected to obtain the XPS analysis results under continuous X-ray irradiation, and the effect of X-ray on the physicochemical state of the sample surface is explored. The results reveal that X-ray could cause surface physical burns, thermal decomposition, destroying unstable chemical bonds, and even inducing reduction reactions for specific samples. The regularity of the influence of X-rays on the physicochemical states of the sample surface during XPS analysis and the method of reducing the influence of X-rays on the analysis results are described, which provides a theoretical support for efficient and accurate acquisition of XPS data.

Key words: X-ray photoelectron spectroscopy; X-ray irradiation; binding energy; physical damage; chemical damage

XPS 是基于原子轨道结合能及其在化学变化过程中结合能发生的化学位移用于样品分析的一种表面分析技术^[1-2]。测试过程中, X 射线激发原子轨道电子, 过程中仅有电子的跃迁、激发和发射现象, 对表面样品中元素种类和元素所处的化学环境几乎没有影响。XPS 数据可用于分析分子结构、确定元素价态及元素化学环境变化等方面

的信息, 不仅可以用于测定化合物的元素组成和含量, 还可以用于价态^[3]、状态结构^[4]及化学键^[5]和电荷分布的信息表征, 因此受到了材料、化学、物理、生物、医学等领域的广泛关注^[6-7]。

XPS 属于非破坏性表面分析技术, 但是在 XPS 测试过程中, X 射线的光子相互作用和随后的激发电子可以引起部分样品表面分析区域的显

收稿日期: 2023-10-11

基金项目: 四川省自然科学基金项目(2022NSFSC1267); 四川大学分析测试中心实验创新立项(2022年)。

作者简介: 闫曙光, 博士, 实验师, 主要从事光谱与能谱分析方向的研究。E-mail: 1055775703@qq.com

* 通信作者: 宋红杰, 博士, 高级实验师, 主要从事分析化学实验教学和基于纳米材料的发光传感分析方向的研究。

E-mail: songhj@scu.edu.cn

著变化^[8], 导致样品表面产生物理化学状态变化^[9-10], 这一问题引起了科研和实验人员的广泛关注。文献[11]发现 X 射线热分解效应会引起聚对苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate, PET)的 C=O 和 C—O 化学键比例的变化; 文献[12]基于 XPS 的低能量辐照探究对 X 射线对脱氧腺苷单磷酸的损伤行为; 文献[13]研究发现, X 射线可以引起 MoVNbTe 复合氧化物催化剂中 Te⁴⁺被还原为 Te⁰; 文献[14]发现在 XPS 测试过程中 X 射线会引起钙钛矿中的 Pb²⁺发生还原反应生成 Pb⁰, 导致获得的钙钛矿材料分解。科研人员虽然对 X 射线引起的样品表面物理化学变化给出了多种合理解释, 但是 XPS 射线引起样品表面物理化学变化的规律依然不明确。为了明确 XPS 测试过程中 X 射线对样品表面物理化学状态的影响, 探究 X 射线对样品表面物理化学状态影响的规律, 降低 XPS 分析数据的误差, 有必要开展 XPS 分析过程中 X 射线对样品表面损伤规律和机理的研究。

本文以多种具有代表性的样品为例, 探究了 X 射线对多种样品表面性能的影响。研究发现, 聚酰胺薄膜、碳化钛片层材料等大多数的样品对 X 射线照射不敏感, 测试前后, 样品表面几乎无变化。对于聚芳硫醚薄膜、硝酸纤维薄膜、氨基硅烷-聚偏氟乙烯和金属磷氧化物(Rh_xO_yP_z/Co_mO_n)等样品, 连续 XPS 后, 样品表面均有明显的辐射灼伤。随着 XPS 辐照时间延长, 灼伤逐渐加重。对于硝酸纤维薄膜、磨砂石英样品、砷酸盐等样品, 随着 X 射线辐照时间延长, 表面 O1s 和 N1s 的 XPS 谱峰强度和结合能位置同时发生明显变化, 并且产生了新的 N1s 峰。对于生物活性钛金属, 随着 X 射线辐照时间延长, 表面的 Ti 2p_{3/2} 的谱峰强度和结合能发生规律性变化, 说明 X 射线引起了生物活性钛金属表面 Ti 和 O 的化学环境发生明显变化, 产生了明显的表面化学反应。研究表明, 在 XPS 分析过程中 X 射线对样品损伤形式主要为物理损伤和化学损伤。物理损伤主要表现为 X 射线高温灼伤; 化学损伤主要表现为 X 射线引起的高温热解、破坏不稳定化学键和二次电子对样品的还原。物理损伤对表面化学状态和化学环境影响较小, 而化学损伤直接导致获得的 XPS 数据可能是不可靠甚至是错误的。因此, 本文工作对 XPS 分析具有良好的指导意义。

1 实验部分

1.1 XPS 测试条件

测试过程中使用的 XPS 仪器分别为英国 Kratos AXIS Ultra DLD 型号仪器和 AXIS Supra 型号仪器。测试过程中, X 射线光源为 Al K α (1486.60 eV), 光斑大小 700 μm ×300 μm , 测试过程中开启荷电中和器, 选用 hybrid、binding energy、spectra 模式, 测试室真空度在 8×10^{-9} T(Torr, 托)以上。XPS 测试条件如下:

全谱功率, 15 kV×5 mA;

通能, 160 eV;

精细谱功率, 15 kV×10 mA;

通能, 20 eV;

测试步长, 全谱 1 eV, 精细谱 0.05 eV。

以 C 1s 峰中 C—C 键结合能 284.60 eV 作荷电校准。

1.2 样品制备与测试

薄膜和块体样品长宽 2~5 mm, 厚度不超过 2 mm, 用双面导电胶将薄膜样品固定在样品台上。粉末样品用导电胶粘取样品后直接粘在样品台上。液体样品滴加在石英片上真空干燥获得样品薄层, 将石英片一同固定在样品台上。将载有新鲜制备样品的样品条送入 XPS 进样室。待进样室真空度达到 1×10^{-7} T 以上, 将样品条送入 XPS 样品分析室, 待真空度稳定在 8×10^{-9} T 以上, 选取待测样品测试位置, 设置测试参数后进行 XPS 测试。每个样品固定在同一位置连续测试 3 次, 获取样品的全谱和相关元素的精细谱。

2 结果与讨论

2.1 X 射线引起样品表面物理损伤

为了验证在 XPS 测试过程中 X 射线可能产生的热辐射现象, 对比了多种样品经 X 射线持续照射前后的颜色变化和样品的 XPS 谱图。首先, 对聚酰胺膜和碳化钛常规样品表面做观察和 XPS 分析。结果表明, X 射线对常见的化学性能稳定的样品表面没有产生明显的颜色变化, 如图 1(a)、1(b)所示。样品对应元素结合能也没有产生明显的化学位移现象, 如图 2 所示。因此推断 X 射线对常规样品不会产生明显的物理化学状态影响。这也是 XPS 可以用于大部分常规样品表面分析的主要因素。

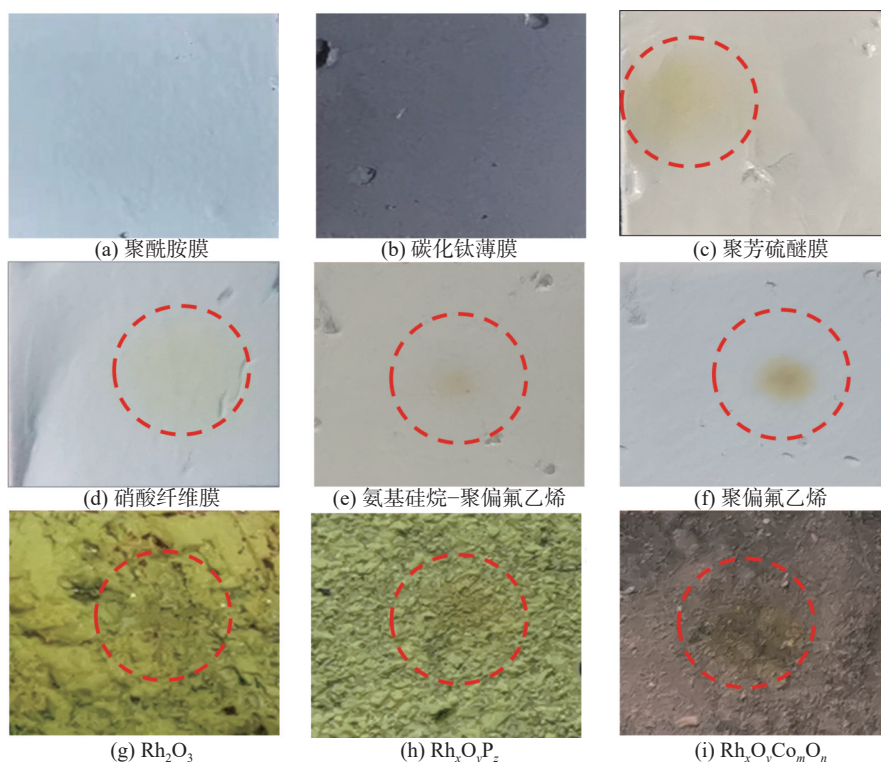


图 1 XPS 测试过程中经 X 射线辐照后样品表面变化图

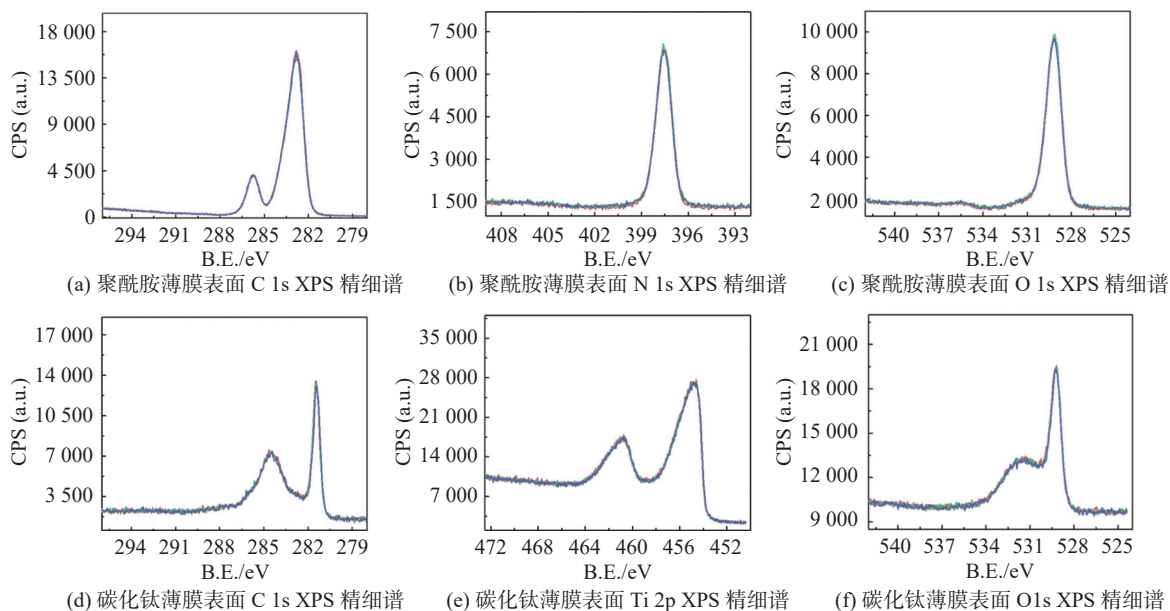


图 2 连续 3 次测试碳化钛表面的 XPS 精细谱图

对于一些特殊样品, X 射线可以引起表面物理化学性质的变化。如经 XPS 测试后聚芳硫醚膜、硝酸纤维膜、氨基硅烷-聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯、 Rh_2O_3 、 $\text{Rh}_x\text{O}_y\text{Rh}_x\text{P}_z$ 、 $\text{Rh}_x\text{O}_y\text{Co}_m\text{O}_n$ 样品表面产生了不同程度的斑点, 如图 1(c)~1(i) 所示。根据连续 3 次 XPS 测试获得的聚芳硫醚薄膜 C 1s、N 1s、S 2p 精细谱, 如图 3(a)~3(c) 所示;

氨基硅烷-聚偏氟乙烯 C 1s、N 1s、O 1s 精细谱, 如图 3(d)~3(f) 所示; $\text{Rh}_x\text{O}_y\text{P}_z$ 和 Co_mO_n 的 Rh 3d、Co 2p、P 2p 精细谱, 如图 3(g)~3(i) 所示, 可以看出, 相应的结合能(B.E.)位置和谱峰形态没有产生明显的变化。由此可以得出, X 射线辐照对此类样品表面元素的化学性质并没有产生明显的化学影响, 辐照产生的灼伤属于表面物理损伤。

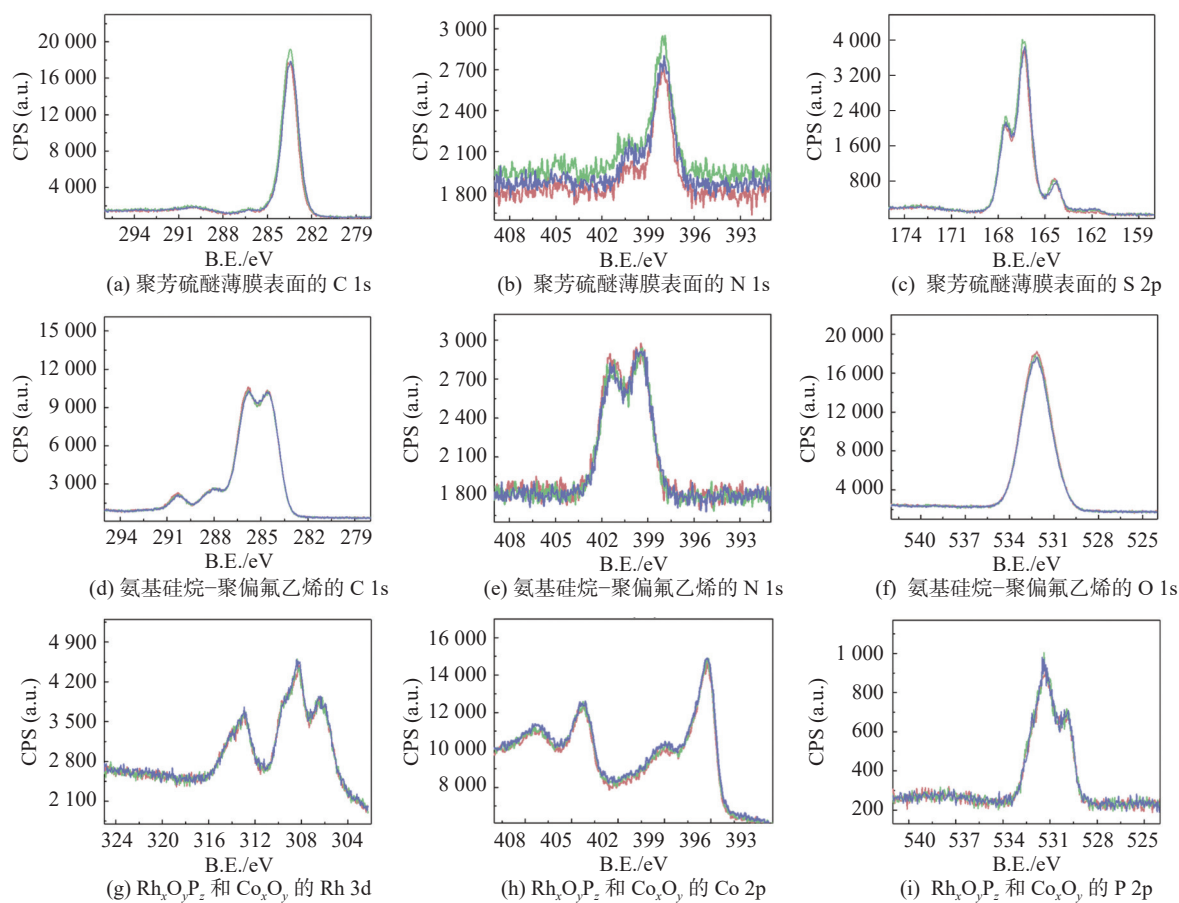


图3 连续3次测试聚芳硫醚、氨基硅烷-聚偏氟乙烯以及 $\text{Rh}_x\text{O}_y\text{P}_z$ 和 Co_xO_y 表面的 XPS 谱图

2.2 X 射线引起样品表面化学损伤

为了进一步了解 XPS 测试过程中 X 射线对样品表面的损伤, 实验进一步探究了 X 射线辐照对硝酸纤维薄膜表面物理化学性质的影响。结果表明, 硝酸纤维薄膜表面除了产生 X 射线烧灼现象外(图 1(d)), 表面的 C 1s、N 1s、O 1s XPS 精细谱发生了微弱的变化, 如图 4(a)~4(c)所示。连续 3 次 XPS 测试得到的 N 1s 结合能(B.E.)从 407.70 eV 降低到 407.50 eV(图 4(b)), 强度发生了明显的降低。同时在 404.60 eV 附近位置产生了新的 N1s 峰, 随着 XPS 测试次数增加, 404.60 eV 的 XPS 谱峰强度有增强趋势。推测可能是 $-\text{NO}_3$ 被还原产生了 $-\text{NO}_2$ 。另外, 从连续 3 次 XPS 测试得到的 O 1s XPS 谱图(图 4(c))可以明显看出, O 1s 结合能从 533.70 eV 降低到 533.20 eV, 也展现出了明显减弱的趋势, 说明硝酸纤维薄膜表面的氧元素可能被还原。由此我们推断, 真空条件下 X 射线辐照可能具有还原作用, 样品表面的元素由于被还原, 产生向低结合能端移动的化学位移现象。此类样品的损伤引起的元素结合能向

低结合能端移动的位移现象, 属于表面化学损伤。随着 X 射线辐照时间延长或者连续多次采样, 可能会产生更大的影响, 甚至影响测试结果的正确性。

为了明确 XPS 测试过程中, X 射线对样品产生的化学损伤, 实验进一步探究了 X 射线连续照射下磨砂石英片表面 C 1s、Si 2p 谱图和砷酸盐中 As 3d 谱图变化规律。实验条件下, 在相同位点连续 3 次采样获得了相应谱图。从图 4(d)中可以看出, 以 C 1s 结合能 284.60 eV 为参考, 随着 X 射线辐照时间延长, Si 2p 的谱峰向低结合能端移动, 由 103.70 eV 降低到 103.20 eV, 说明磨砂石英片表面的 Si 发生了明显的还原效应。另外, 连续 X 射线辐照条件下, As 3d 结合能也明显向低结合能端移动, 也发生了明显的还原效应。综上推测, X 射线产生的二次电子导致高价离子与氧的成键被破坏或发生重排^[15], 导致高价离子与氧的成键环境变化, 由高价态向低价态过渡转变, 从而产生还原效应。基于以上 3 个典型样品推断, X 射线对部分样品表面确实会产生表面化学损伤。

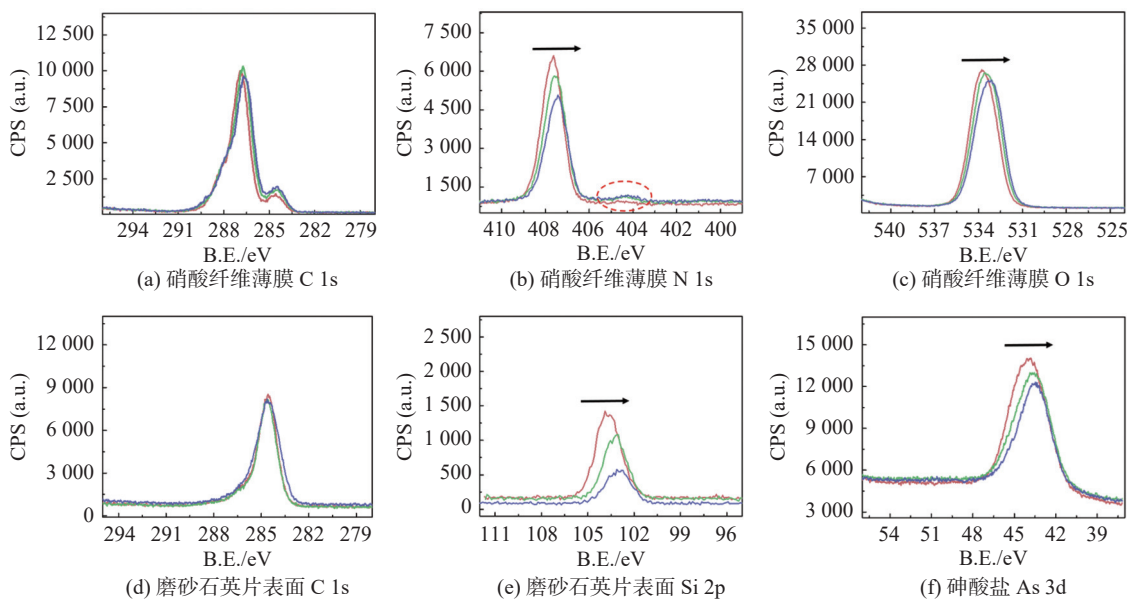


图 4 连续 3 次测试硝酸纤维薄膜和磨砂石英片表面的 XPS 谱图

2.3 X 射线引起样品表面化学反应

为了深入了解 X 射线对样品表面产生的化学损伤, 实验选取生物活性钛金属材料为代表性样品, 探究了 X 射线对样品的影响, 如图 5 所示。结果表明, 随着 X 射线辐照时间延长和辐照次数的增加, 样品表面的 O 1s XPS 谱图(5(b))和 Ti 2p XPS 谱图(5(c))发生了规律性变化。根据获得的 O 1s XPS 谱图(图 5(b)和图 5(d))可以看出, 在 529.60 eV 和 531.20 eV 的 O 1s 结合能位置和峰形发生了明显变化。随着辐照次数的增加, 529.60 eV 的 O 1s 峰强度明显降低, 531.20 eV 附近的 O 1s 峰强度明显增强, 并且结合能位置从 531.20 eV 向高结合能端移动至 532.20 eV(图 5(e)和图 5(f))。从 Ti 2p XPS 谱图(图 5(c)和图 5(g))可以看出, 第一次 XPS 测试获得的 Ti 2p_{3/2} 谱峰位置分别为 457.90 eV 和 459.20 eV 附近, 随着 X 射线辐照次数的增加, 457.90 eV 和 459.20 eV 附近 Ti 2p_{3/2} 谱峰强度存在明显降低的现象, 同时在 460 eV 附近产生新的 Ti 2p_{3/2} XPS 谱峰, 并且, 随着辐照次数的增加, 新生成的 Ti 2p_{3/2} 谱峰从 459.20 eV 向高结合能端移动至 460.60 eV(图 5(h)和图 5(i))。此类光敏材料表面可能存在非稳态钛金属氧化物 TiO_x(X<2)^[16], 对应的 O 1s 结合能在 529.60 eV 附近, Ti 2p_{3/2} 结合能在 457.90 eV 附近; 同时存在 TiO_x/Ti(X<2)的形态^[17], 其对应的 O 1s 结合能在 531.20 eV 附近, Ti 2p_{3/2} 结合能在 459.20 eV 附近。经 X 射线照射后, TiO_x 和 TiO_x/Ti 发生还原

反应, 同时形成 Ti-OH_x(X≤4)的形式^[12], 其对应的 O 1s 结合能在 532.00 eV 附近, Ti 2p_{3/2} 结合能在 460.40 eV 附近。经数据结果分析发现, 生物活性钛金属表面经 X 射线照射后发生了明显的化学变化。综上所述, X 射线可以诱发光敏材料表面产生明显的化学反应, 材料表面存在的非稳态化合物减少或消失, 甚至产生明确质变, 导致 XPS 测试数据不可靠甚至是错误的。

上述结果表明, 在 XPS 分析过程中, X 射线辐照会引起部分样品表面产生物理或化学损伤。物理损伤主要表现为长时间高能 X 射线照射, 导致样品表面局部温度过高, 样品表面被灼伤。推测可能是样品中含有热敏感材料或化学基团, 经 X 射线长时间辐照后, 样品表面产生物理损伤。如果样品化学性质稳定, 样品表面的物理变化不会引起材料表面化学环境变化, 仅发生物理损伤。另外, X 射线会导致部分样品表面破坏并产生明显的化学损伤(热分解、断键等), 如文献 [16] 中 X 射线对 PET 的热裂解导致 C=O 和 C—O 比例发生明显变化。化学损伤主要表现为样品得到电子被还原。实验中硝酸纤维薄膜中的 NO₃⁻ 被还原为 NO₂⁻, Si⁴⁺ 被还原为 Si³⁺ 说明了 X 射线具有一定的还原作用, 文献 [16-17] 中 Te⁴⁺ 还原为 Te⁰, Pb²⁺ 被还原为 Pb⁰ 也是同样的规律。推测被还原的原因可能是样品吸收 X 射线过程中氧化物与发射的次级电子发生了相互作用。X 射线诱导样品表面发生化学反应, 主要表现为得到电子后的原子

重排。活性钛金属表面的 Ti^{4+} 被还原, 同时 O 原子与金属表面的 H 形成 *OH, 形成 Ti-OH。此类 X 射线诱导的化学反应具有典型的特殊性。对于不同样品, 可能是处于高价态且具有较强氧化性的元素或离子, 经 X 射线辐照后, 容易捕获次级

电子, 导致样品发生还原反应, 从而引起样品表面产生化学损伤。

为了减少 X 射线对样品表面的物理化学损伤, 降低物理化学损伤带来的 XPS 数据不可靠和错误概率, 本文提出了以下 6 条解决办法。

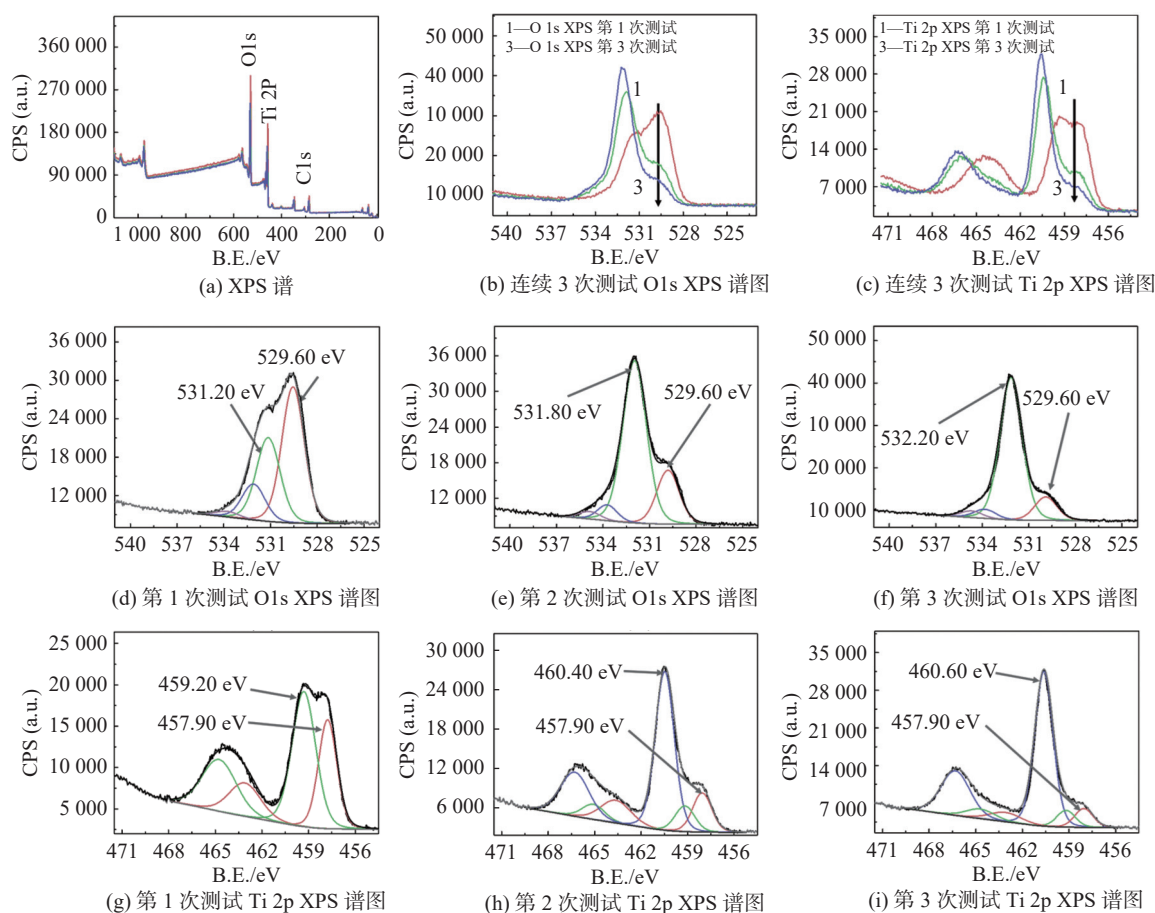


图 5 被测生物活性钛金属谱图

1) 调整 X 射线功率和辐照类型, 可以选择功率大小、广角或微聚焦模式。功率大小对表面物理化学损伤和 XPS 信号强度具有最直接的影响。实际测样过程中应适当控制 X 射线功率。

2) 更换 X 射线源。常用的单色化 Ag 靶能量为 2984.30 eV, 单色化 Al 靶能量为 1486.60 eV, 非单色化 Mg 靶能量为 1253.60 eV, 靶材发射的 X 射线能量不同, 可以根据样品的实际情况进行换靶测试。

3) 调节电荷补偿源以获得最佳分析数据。不同样品导电性差异较大, 应适当调整荷电中和参数, 保证 XPS 数据的准确性。

4) 开启 X 射线枪以后, 对样品台进行制冷,

可以减少高能 X 射线引起的样品局部高温产生的热物理损伤。

5) 适当控制样品在真空室内的停留时间。测试室内残余气体对样品表面的影响不可忽视。放置时间过久以后, 样品表面不确定污染物增加, 从而影响 XPS 数据分析结果。

6) 合理调节其他仪器参数, 最终获得相对较好的 XPS 分析数据。

为了验证方法的可行性, 实验以硝酸纤维薄膜和聚苯硫醚片为例, 探究了小功率、非单色化、非聚焦 Mg 靶、荷电补偿对 XPS 数据结果的影响。结果如图 6 所示。从图 6(a)可以看出, Al K α 射线功率为 150 W 时, 硝酸纤维薄膜表面产生了明显的烧灼痕迹, 同时产生了化学损伤。为了保

护样品表面不受损伤, 实验降低 Al K α 射线功率为 50 W, 连续 3 次采谱获得的 N 1s 谱图和采谱后样品表面形貌如图 6(b) 所示。结果表明, 样品表面没有产生明显的物理化学损伤。非单色化、非聚焦 Mg K α 照射条件下连续 3 次采谱获得的谱图和样品表面形貌如图 6(c) 所示。很明显, 硝酸纤维薄膜表面没有产生明显的烧灼痕迹, 同时 N 1s XPS 谱图没有产生结合能位移现象。由于 X 射线为非单色化 Mg 靶, 产生了杂峰(399.20 eV), 影

响了数据分析。另外, 验证了荷电补偿的重要性。从图 6(d) 可以看出, 荷电补偿不足时, 聚苯硫醚的 C 1s 谱峰发生明显变形和结合能位移, 如图 6(d) 谱图中峰 1 所示; 荷电补偿充足时, 可以获得正常的 C 1s 谱图, 如图 6(d) 谱图中峰 2 所示。因此, 在实际 XPS 测试过程中, 如果样品表面对 X 射线敏感, 可以采取合适的实验方法, 避免或减少 X 射线对样品表面的物理化学损伤, 从而获得良好的 XPS 数据。

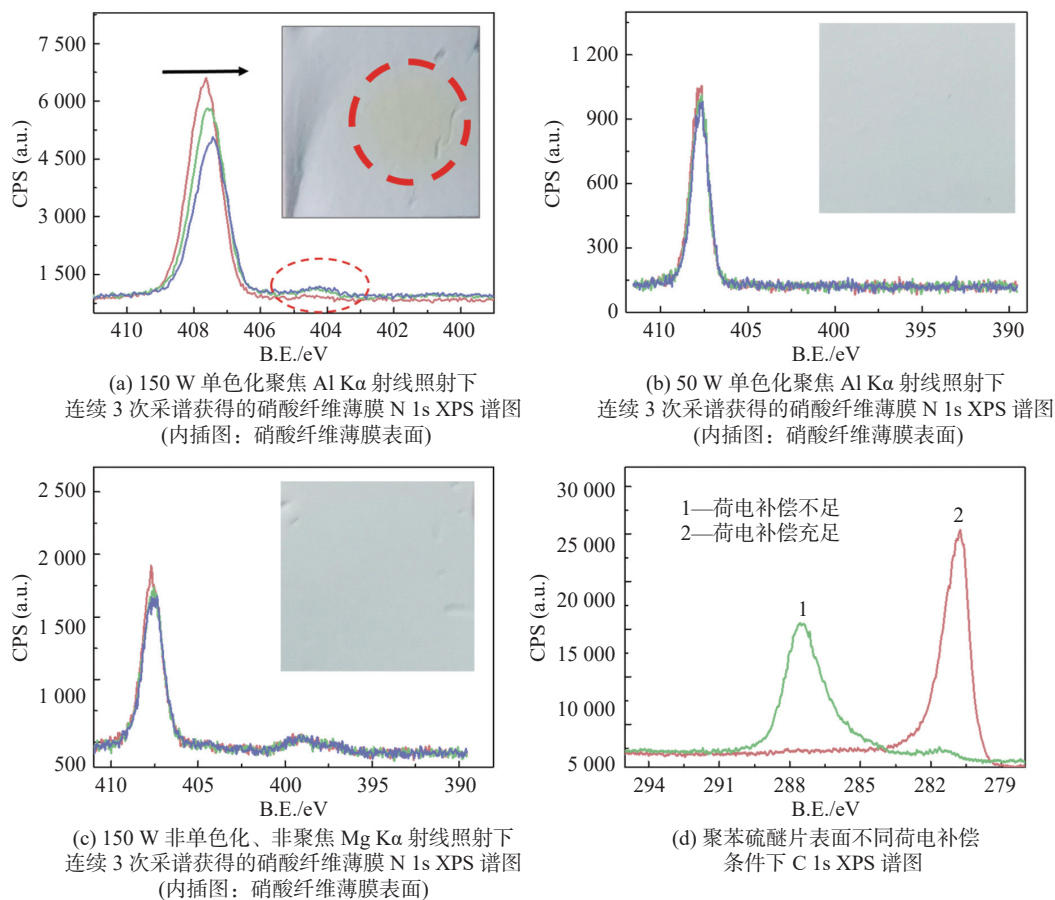


图 6 XPS 测试条件对 XPS 数据结果的影响

3 结束语

本文探究了 XPS 测试过程中, X 射线对代表性样品表面物理化学状态的影响, 以及 X 射线辐照对样品表面产生的损伤。明确了在 XPS 测试过程中, 短时间 X 射线辐照对大部分样品没有明显的物理化学影响; 长时间的 X 射线辐照则会产生局部高温, 样品表面产生明显的烧灼痕迹, 产生物理损伤。另外, 由于 X 射线激发产生的电子和产生的二次电子具有一定的还原性, 会导致部分样品表面发生还原反应, 导致高价态离子被部分

还原, 甚至产生明显的原子重排或还原反应。讨论了 X 射线引起样品表面产生物理化学损伤的规律, 总结和验证了降低 X 射线对样品损伤的测试方法。总之, 在 XPS 测试过程中, 要随时关注 X 射线对样品表面的物理化学影响, 避免 X 射线引起表面物理化学变化导致的数据误差。此工作有望为获得良好的 XPS 数据提供理论指导。

参考文献

- [1] GHOBEIRA R, TABAEI P S E, MORENT R, et al. Chemical characterization of plasma-activated polymeric

- surfaces via XPS analyses: A review[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 31: 102087.
- [2] SINHA M, MODI M H. Depth resolved compositional analysis of aluminium oxide thin film using non-destructive soft x-ray reflectivity technique[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 419: 311–318.
- [3] LIU X, WEN H, GUO B, et al. Pan-Milling: Instituting an all-solid-state technique for mechanical metastable oxides as high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(14): 2100310.
- [4] LI Y, ZHANG M, HE L, et al. Manipulating reaction intermediates to aqueous-phase znse magicsize clusters and quantum dots at room temperature[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(39): e202209615.
- [5] WEI Z, PENG G, ZHAO Y, et al. Engineering antioxidative cascade metalphenolic nanozymes for alleviating oxidative stress during extracorporeal blood purification[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(11): 18329–18343.
- [6] 刘丽婷, 王岩, 李怡雪, 等. XPS 表面分析技术在生物医用金属材料研究中的应用[J]. *陕西师范大学学报(自然科学版)*, 2023, 51(3): 29–42.
- [7] 金崧, 于帆, 梁齐, 等. 磁透镜下 XPS 仪对磁性材料表征的可靠性评估[J]. *实验室研究与探索*, 2015, 34(5): 27–30.
- [8] MORGAN D J. XPS insights: Sample degradation in X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *Surface Interface Analysis*, 2023, 55 (5): 331–335.
- [9] EASTON C D, KINNEAR C, MCARTHUR S L, et al. Practical guides for X-ray photoelectron spectroscopy: Analysis of Polymers[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2020, 38(2): 023207.
- [10] BURROUGHS P, HAMNETT A, MCGILP J F, et al. Radiation damage in some platinum(IV) complexes produced during soft X-ray photoelectron spectroscopic studies[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1975, 71 (2): 177–187.
- [11] 范燕, 王海, 王梅玲, 等. XPS 分析过程中X-射线照射对 PET 的影响 [J]. *化学试剂*, 2015, 37(12): 1091–1093.
- [12] KUNDU S, SCHAIBLE M J, MCKEE A D, et al. Direct damage of deoxyadenosine monophosphate by low-energy electrons probed by X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2020, 124 (9): 1585–1591.
- [13] SVINTSITSKIY D A, KARDASH T Y, LAZAREVA E V, et al. X-ray-induced transformations on the surface of MoVNbTe mixed oxide catalyst: An XPS study[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 535: 147676.
- [14] LIN W C, LO W C, LI J X, et al. In situ XPS investigation of the X-ray-triggered decomposition of perovskites in ultrahigh vacuum condition [J]. *npj-Materials Degradation*, 2021, 5 (1): 1–6.
- [15] EDMONDS M, KENT T, CHAGAROV E, et al. Passivation of InGaAs(001)-(2×4) by self-limiting chemical vapor[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137 (26), 8526–8533.
- [16] TANG Y, YANG X, WU Y, et al. Preparation of hierarchical micro-nano titanium dioxide structures via laser irradiation for enhancing water transport performance[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 586: 152708.
- [17] TAO Q, DING W, CHEN G, et al. Towards an atomic-scale understanding of oxide film in the Ti powder surface[J]. *Scripta Materialia*, 2022, 210: 114471.

编辑 张俊