

纳米材料中辐射诱导缺陷的研究进展

甘平平 陈先美 姜志文 王运龙 马骏

(南京航空航天大学材料科学与技术学院 南京 230026)

摘要 固体材料的辐射缺陷是核科学领域重要的研究方向。近年来,半导体材料、低维材料和高比表面多孔材料中缺陷的精准合成与调控正成为辐射技术应用的新方向之一。辐射导致材料缺陷工程在改善其电磁学、催化、吸附及力学性能等诸多方面有着广阔的应用前景,势必在材料学、电子器件、催化转化与环境领域中发挥重要作用。为此,本文对辐射法制备及改性纳米材料过程中缺陷结构形成及调控的研究现状进行综述,并对该研究方向的发展趋势进行展望。

关键词 辐射致缺陷, 纳米材料, 二维材料, 多孔材料, 辐射损伤

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0034

Progress in the research on radiation-induced defects in nanomaterials

GAN Pingping CHEN Xianmei JIANG Zhiwen WANG Yunlong MA Jun

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 230026, China)

ABSTRACT Radiation-induced defects in nanomaterials are an important aspect of the research on the effects of radiation on materials. Recently, the research on radiation-induced defects in semiconductor materials, low-dimensional materials, and high-specific-surface porous materials has become a new application of radiation technology. Radiation-induced nanomaterial defect engineering has the potential to be used to improve the electromagnetic, catalytic, adsorption, and mechanical properties of nanomaterials and will play an important role in materials science, electronic-device development, catalysis, and environmental science. Therefore, this review presents the recent progress and state-of-art in the formation and tuning mechanism of radiation-induced defects in nanomaterials and provides a direction for future development.

KEYWORDS Radiation-induced defects, Nanomaterials, 2D materials, Porous materials, Radiation damage

CLC TL13

高能粒子或射线(X、 γ 射线、电子、质子、重离子) (如原子位移、晶体点缺陷、位错等)能引起材料光、电、力学性能的改变,在反应堆材料的失效、半导体等)与固体材料作用产生的结构缺陷(辐射缺陷)

基金资助: 国家自然科学基金(22006067、11975122、21906083)和江苏省自然科学基金(BK20190384)资助

第一作者: 甘平平,男,1995年9月出生,2019年6月于东华理工大学获得工学学士学位,在读硕士研究生,从事低维材料辐射效应研究

通信作者: 王运龙,讲师, E-mail: wylong@nuaa.edu.cn。

收稿日期: 初稿 2022-03-19; 修回 2022-05-24

Supported by National Natural Science Foundation of China (22006067, 11975122, and 21906083) and National Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20190384)

First author: GAN Pingping (male) was born in September 1995, and obtained his bachelor's degree in engineering from East China University of Technology in June 2019. He is now a graduate student majoring in radiation effects of low-dimensional materials

Corresponding author: WANG Yunlong, lecturer, E-mail: wylong@nuaa.edu.cn

Received 19 March 2022; accepted 24 May 2022

加工、器件耐辐射加固以及新材料的辐射合成研究等诸多研究领域扮演着重要角色^[1]。例如,玻璃等材料的辐射显色效应以及CaF₂、LiF和高分子材料的辐照热释光效应已广泛应用于辐射剂量的测量^[2]; Si、Ge和氮化镓等半导体芯片制造工艺中常用离子注入技术进行掺杂处理^[3];核电行业中的包壳材料、堆芯材料等结构材料在辐射下的稳定性和失效行为,以及航空航天中材料的稳定性,也离不开辐射缺陷的研究。所以,辐射诱导缺陷的研究已经成为当前核技术及应用领域的一个重要研究方向。同时,辐射技术已经成为一种具有独特优势的制备纳米材料的方法,尤其是纳米半导体材料、低维纳米材料以及有机或无机框架材料等多孔材料的辐射调控合成已经成为近几年的研究热点,而在这些合成过程中,辐射也不可避免地在材料内部产生缺陷。由于缺陷的种类和浓度对于材料的光电性能、催化性能和吸附性能等有着密切的联系,因而辐射缺陷的形成机制与调控亦备受关注。为此,本文将就辐射法制备及改性纳米材料过程中缺陷结构形成及调控的研究现状进行综述,并对该研究方向的发展趋势进行展望。

1 半导体纳米材料中的辐射缺陷

1.1 半导体器件中的辐射缺陷

为了研究对半导体加工过程及制成后特殊环境中辐射对半导体性能的影响,固体薄膜中的辐射缺陷很早就受到了关注。在半导体工业中,本征半导体的掺杂多数通过离子注入的方法实现,离子刻蚀也是芯片器件的加工中形成电路结构的重要一环。在离子注入及刻蚀的过程中,半导体材料不可避免地会形成各种形态的缺陷和掺杂结构,并随之对器件的性能造成影响。例如,Nitta等^[4]研究发现,在产生相同数量点缺陷的离子束辐照下,GaSb、InSb和Ge表面会形成不同类型的纳米孔结构,其中点缺陷分布的深度、方向和密度是纳米孔结构形成的重要因素。在一些空间辐射及其人工放射性存在的特种应用场景中,也可能存在辐射缺陷的形成。在辐射场中,半导体器件会产生诸如位移损伤效应、总剂量效应(大量电子空穴对积累导致)、瞬时辐照效应及单粒子效应等多种损伤机制,而其中的位移损伤效应、总剂量效应均与辐射在半导体器件

中所形成的缺陷有关。与半导体制备过程中产生的辐射缺陷相比,空间辐射与特种场景中的辐射缺陷认识机制相对不足。近年来,国内外研究者针对这些领域的应用需求开展了大量的研究。例如,中国工程物理研究院的孟德超等^[5]采用X射线光电子能谱分析(XPS)等方法表征了作为场效应晶体管核心结构的Si/SiO₂界面处的元素电子结构(图1),研究结果表明:在⁶⁰Co辐射场中辐照7 kGy的剂量后,该界面处已经形成了不可忽略的缺陷,这些缺陷以硅价态的氧化和歧化为主。美国圣地亚国家实验室Sharov等^[6]采用磁共振的方法研究了Si/SiO₂场效应晶体管中的辐射诱导缺陷,发现辐射可以使界面处产生大量的硅悬空键(Pb中心),并在SiO₂层产生大量的氧空位(E'中心)。与辐照场相比,高电场应力只造成前种缺陷,从而证实了辐射与高电场应力造成MOS管损坏的机制有明显不同。宋宇等^[7]研究了硅半导体中中子与γ射线对于缺陷的协同作用,发现中子所诱导的缺陷在后续γ辐照下会发生载流子湮灭和质子扩散,进而使器件的性能有所恢复。中国科学院近代物理研究所的刘杰团队^[8]研究了在NAND存储器件中的辐射缺陷对存储可靠性的影响,发现其缺陷对NAND失效的影响强烈依赖于入射射线的传能线密度(LET)值。碳化硅等半导体辐照缺陷引起的电学性能也得到了系统的研究。Rybicki^[9]采用深层瞬态光谱对p型六方SiC二极管上辐射缺陷进行了研究,发现在5.5 MeV α粒子的照射下,载流子的浓度增加了2~13倍。而Kozlovski等^[10]和Kalinina等^[11]的研究则表明,高温退火及高温工作环境能有效恢复辐照后SiC的电学性能,提高其耐辐射性能。辐射缺陷对半导体材料中载流子密度的影响对其性能而言是至关重要的,这在半导体材料的加工工艺及其在辐射环境(如太空、辐射医学等特殊环境和武器装备中)中应用的稳定性有着至关重要的作用。然而,由于该类环境中产生的缺陷密度低、尺度小,对其研究受到观测手段的严重制约。传统的研究更偏向于直接表征其电导率等电子学性能,而微观层面上的缺陷则较难研究。近年来,由于新的需求驱动和先进表征技术的发展,研究人员得以采用电子自旋共振(ESR)、XPS、瞬态光谱及高分辨电子显微学等先进表征手段对辐射产生的微观结构进行全面研究,对辐射缺陷对材料性能影响机制的认识也在逐渐深入。

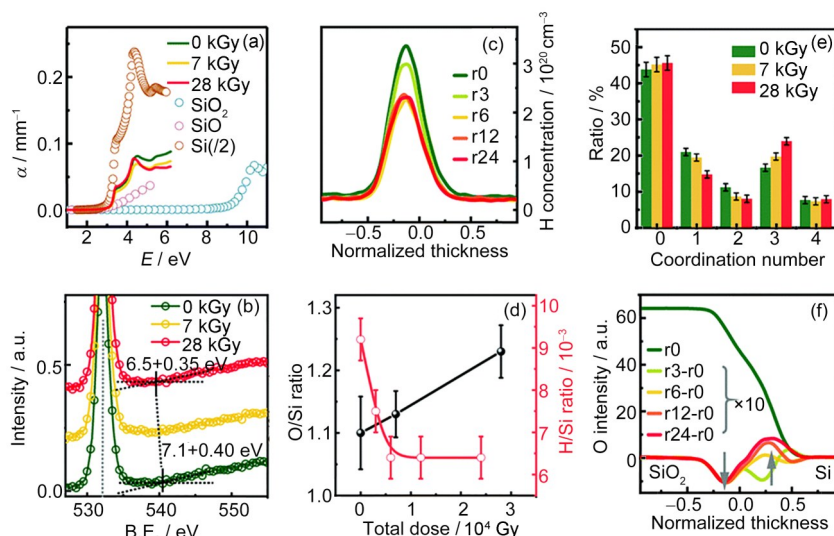


图1 总剂量效应在界面层处诱导的变化: (a) 原始和辐照后 a-SiO₂/Si 界面的光学吸收光谱与块状 SiO₂、Si 和 SiO₂ 的比较; (b) 不同剂量辐照后薄膜的禁带变化; (c) 二次离子质谱测得的在不同剂量辐照后样品中的 H 分布情况(r0, r3, r6, r12 和 r24 表示吸收剂量 0~24 kGy; 原文使用 r0, r0.3, r0.6, r1.2 和 r2.4 表示吸收剂量 0~2.4 Mrad); (d) 随吸收剂量增加, 薄膜中 O/Si 比的升高及 H/Si 比的下降; (e) 不同剂量辐照后样品中硅的不同化学价态百分含量; (f) 原始样品与不同剂量辐照的样品界面处氧原子分布^[5] (彩色见网络版)

Fig.1 TID-induced changes at the interface layer: (a) optical absorption spectra of the pristine and irradiated a-SiO₂/Si interface, together with those of bulk SiO₂, Si and SiO₂ for comparison; (b) the changes of band gaps of the ultra-thin films at different doses; (c) H distributions of samples irradiated at different doses obtained from sims (the r0, r3, r6, r12 and r24 labels mean that the films were irradiated to 0, 3, 6, 12 and 24 kGy; the original text using r0, r0.3, r0.6, r1.2, and r2.4 labels mean the films were irradiated to 0, 0.3, 0.6, 1.2 and 2.4 Mrad before sims measurements); (d) the O/Si ratios increase and H/Si ratios decrease with the increasing doses; (e) changes in the percentages of different chemical states of Si at different doses; (f) the distribution of O atom across the interface (green line), and gamma-ray irradiation-induced changes^[5] (color online)

1.2 SiC 薄膜与纳米晶模拟反应堆包壳材料的辐射缺陷研究

除半导体电子器件外, SiC 被广泛应用于反应堆材料中。由于 SiC 的辐射稳定性非常优异, 因而其块体的辐射效应相对较难观测。而 SiC 化学气相沉积薄膜与纳米晶须等微纳米结构的比表面更大, 在辐照后可以形成更多的缺陷密度, 因而被广泛用作 SiC 辐照后效应的研究材料, 用于类比块状 SiC 材料辐射效应。Ivanov 等^[12]用 900 keV 电子和 8 MeV 质子辐照在 4H-SiC CVD 薄膜引入了缺陷, 发现辐照后的 SiC 中的缺陷分布的不均及部分抗辐射性能增加的区域。中国科学院上海应用物理研究所的黄鹤飞团队^[13]用 70 keV 的 He 离子在室温下辐照化学气相沉积(CVD)SiC, 通过近边 X 射线吸收精细结构(NEXAFS)光谱、拉曼光谱和透射电镜(TEM)观察到了晶体无序度增加, 并伴随着 Si-C 键的分解以及 Si-Si 键、C-C 键的形成; 透射电镜结果也证实了无序转变的发生, 且完全非晶化的剂量(DTA)约为 1 dpa。Aradi 等^[14]于原位透射电子显微镜下研究碳化硅纳米晶须(SiC NWs)与单晶 SiC 薄膜的离子辐照, 发现 SiC NWs 中的缺陷密度、碳偏析、氦泡沉积

和二氧化硅析出均优于薄膜, 显示纳米晶须具有更优良的辐射抗性。Pilko 等^[15]在 SiC 衬底上外延生长一层厚度约为 3 μm 的多晶 4H SiC 外延层, 用 500 keV 注量为 $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的 He 离子进行辐照, 并利用卢瑟福背散射光谱来研究诱导缺陷的分布。拉曼光谱得到的特征声子强度偏差显示, 辐照后材料的结构发生了明显变化。常规维氏硬度测量结果显示, 薄膜硬度随辐照量的增加而减小。这些采用薄膜和晶须 SiC 进行的研究, 很大程度上弥补了块状 SiC 研究周期长、缺陷演化机制分析困难的不足, 对缺陷的检测和分析提供了便利, 为 SiC 作为反应堆包壳材料的安全性评估提供了参考。

2 碳材料的辐射缺陷制备

碳基材料(碳纤维、石墨、碳纳米管、石墨烯和金刚石)在工业领域已经成功应用了几十年, 特别是在航空航天领域的应用受到了广泛的关注。空间中 γ 射线等可能导致原子缺陷的形成并严重影响碳基器件的性能。然而, 除了碳材料器件的损伤外, 高能射线也可以作为一种有吸引力的工具, 用于制造、改性和调控碳材料^[16]。其中, 低维碳材料(如碳

纳米管、石墨烯和碳量子点等)由于其极高的比表面积与原子暴露程度,在辐射场下形成缺陷的可能性要远高于宏观的碳材料,而其中的缺陷以晶格空位、微观孔洞和氧化性基团修饰等为主。

2.1 碳纳米管的辐射缺陷

碳纳米管材料的缺陷在电子束流(包括电子显微镜束流)下即可形成,碳纳米管在电子束下的缺陷生成情况与电子束的能量、束流强度有关,并可能随着外界条件的改变而发生演化。电子显微镜原位观察是研究碳纳米管电子辐射缺陷最简单、直观的方法,例如, Banhart^[17]在电子显微镜下原位观察了强束流下碳纳米管的变化。结果表明:电子诱发的高温下会产生空位和间隙原子等辐射缺陷,可使纳米管产生多种结构修饰和新的形貌。但是,碳纳米管对电子束的辐射损伤也显示出一定的抗性。Beuneu等^[18]采用2.5 MeV电子对多壁碳纳米管进行了不同剂量的辐照后发现,其主体结构没有出现明显的辐射分解效应。但是,通过ESR的评估,依然发现辐射诱导产生了一些点缺陷,并且显著地改变了碳纳米管费米能级附近的电子态密度。而Nishchenko等^[19]发现这些缺陷在800 °C退火后,部分缺陷、空位和吸附原子能够得到修复,甚至在高

剂量的电子辐照下,这些缺陷也出现了修复的现象,这种愈合的机制可能与碳纳米管较小的尺寸,溅射原子在石墨烯层之间的快速迁移以及它们与空位的重组有关。

碳纳米管对离子束造成的辐射损伤也有一定的抗性, Krashennnikov等^[20]通过分子动力学模拟了不同衬底材料的碳纳米管在离子辐照下的损伤,发现虽然离子束可能会在局部区域对纳米管造成严重的损伤;但是,纳米管碳网络仍可以通过缺陷迁移和悬空键饱和来部分修复这种严重的局部损伤,如图2所示。然而,相比于低LET的射线,离子束对碳纳米管的损伤还要更加明显,甚至会影响到材料的表面和吸附性质。Elsehly等^[21]通过实验研究了多壁碳纳米管滤膜在能量 $E=80\text{ keV He}^+$ 离子束辐照后对水溶液中锰的去除效果,结果显示,离子束辐照产生的缺陷导致了多壁碳纳米管的化学功能化,并增强碳纳米管的离子去除功能。当Mn浓度为10 mg/kg、pH为3时,离子束辐照的多壁碳纳米管滤芯对锰的去除率提高到了97.5%。这种修饰的机制也得到了X射线能谱分析(EDS)和拉曼光谱的支持。由此可见,离子束辐照是提高多壁碳纳米管滤膜材料效率的一种很有前途的手段。

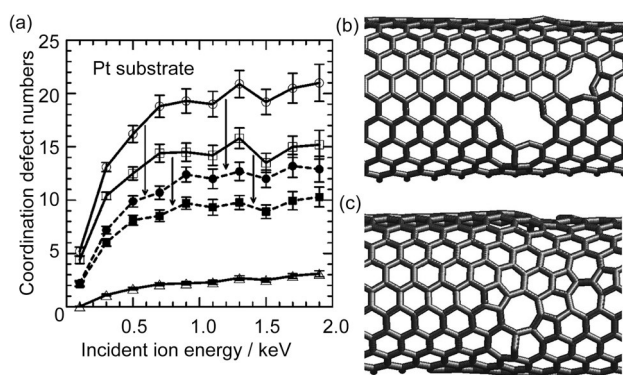


图2 (a) Ar离子辐照产生缺陷退火的修复: ○/●表示退火前后单配位数碳原子数量; □/■表示退火前后双配位数碳原子数量; △表示被散射出碳纳米管的碳原子数量; (b、c) 退火前后缺陷修复示意图^[20]

Fig.2 (a) Annealing of defects induced by radiation of Ar ions: ○/● stands for the number of C atoms with one coordination before/after annealing; □/■ stands for the number of two-coordinated atoms before/after annealing; △ correspond to the number of sputtered C atoms; (b, c) schematic illustration of defects before and after annealing^[20]

2.2 石墨烯的辐射缺陷

与其他碳材料相比,由于石墨烯在材料学、微纳加工、能源、生物医学等方面的广泛应用,其辐射缺陷更受关注,研究也更为充分。研究人员在各种辐射条件下,观测到了石墨烯材料的载流子密度、表面官能团、层间距、碳杂化态和有序程度的变化。

Aly等^[22]使用低剂量 β 粒子和 γ 射线(相当于天然本底辐射剂量)辐射氧化石墨烯样品。结果表明:样品在接近本底辐射的剂量率下即可发生脱羧过程和含氧官能团的减少,并且其层间距显著减小。中国科学院微电子研究所的刘明课题组^[23]采用显微拉曼研究了 γ 射线辐射后在单层、双层和三层石墨烯

中诱导的缺陷。研究发现,在不同层数的石墨烯中都可以产生缺陷和相关的晶格变形,但与单层石墨烯和三层石墨烯相比,双层石墨烯受辐射影响较小,表明双层石墨烯在空间等辐射环境中具有更大的应用前景。此外,对单层石墨烯器件的电学性能测试表明,辐照缺陷可以使其载流子密度增加。除片状石墨烯外,苏州大学邵名望团队^[24]还研究了 γ 射线对氧化石墨烯量子点(GOQDs)的表面性质,如官能团和缺陷密度的影响。在0~200 kGy的 γ 射线辐照下,GOQDs的氧化反应使GOQDs更容易聚集在一起。这一反应由量子点中残留空气中的氧原子在高能 γ 射线照射下与开环形成的碳自由基结合导致,而当吸收剂量进一步增加到300~400 kGy时,GOQDs则会被 e_{aq}^- 还原。因而,随着吸收剂量的增加,缺陷密度和表面官能团数量均呈现先增加后减少的趋势。

质子也能使石墨烯产生显著的辐射缺陷。兰州空间技术物理研究所杨生胜团队^[25]通过模拟空间环境研究了500 keV质子辐照对还原氧化石墨烯纸(rGOP)结构和性能的影响。结果表明,辐照后的rGOP层间距增大,氧化官能团减少。XPS和拉曼光谱结果表明, sp^3 碳和缺陷数目增加,高剂量辐照材料中的无序结构也增加。此外,缺陷与无序结构的结合导致了rGOP热稳定性和电性能的下降。而同样条件对氧化石墨烯纸(GOP)进行辐照^[26]的结果表明,辐照后涂层间距减小。总碳原子与总氧原子的比值从2.40增加到4.31, sp^2 杂化碳明显增加。XPS分析表明出现了还原过程,而拉曼光谱也证明了质子照射后产生的缺陷结构。随着吸收剂量的增加,GOP的导热系数先下降后平稳增加,其电性能也呈现出类似的趋势。在质子辐照下,由于缺陷和含氧官能团的去除,导致声子的传导路径和散射中心发生了变化,进而导致了GOP的热学和电学性能的变化。

高LET粒子辐照更容易在石墨烯中产生高密度缺陷。Eissa等^[27]使用 α 粒子辐照氧化石墨烯样品发现, α 粒子会在氧化石墨烯样品中产生空位,导致含氧官能团的强度显著降低,并且还会降低层之间的间距。拉曼光谱与X射线衍射测量证实,氧化石墨烯可以用作11.22~479.90 Gy剂量范围内响应的 α 粒子的辐射剂量计。刘波团队^[28]采用5.4 keV不同剂量的 He^+ 离子辐照单层石墨烯发现,随着剂量的增加,单层石墨烯的缺陷密度也逐渐增加,当剂量继续增至 $1.6 \times 10^{13} He^+/cm^2$ 时,石墨烯发生了向无定形

碳的结构转变,不断增多的缺陷致使石墨烯电导率持续降低。相应地,采用石墨烯制备的电子元件,如石墨烯场效应晶体管在重离子的辐照后的性能会发生显著变化。中国科学院近代物理研究所的曾健等^[29]研究发现,用高能重离子(1.79 GeV Ta)辐照石墨烯场效应晶体管(GFETs)时,在较低通量下就可以有效优化GFET的性能;而在较高通量辐照后,器件的电性能则发生显著恶化。石墨烯条带的有效长度、宽度、掺杂和缺陷产生等各种因素之间的竞争主导了GFET性能。研究人员认为,对辐照效应的研究有助于探索改善GFET电性能的最佳条件,并可作为基于石墨烯的辐照器件在航空电子领域的利用提供了重要的参考数据。

进而,研究者发现,辐射制造的缺陷可以改善石墨烯及其复合材料的性能。Gawlik等^[30]利用能量为100 keV的稀有气体元素离子(氦、氮、氩或氪)辐照化学气相沉积法制备的石墨烯,发现离子注入可以作为一种有用工具,在石墨烯中产生可控缺陷。尽管辐照所产生的缺陷的性质很难彻底弄清,然而,根据相关性估算出的缺陷尺寸表明,高离子注量率引起的缺陷更容易形成较大的团聚。该工作证明,离子注入可以作为一种石墨烯层改性技术使用。石墨烯的复合材料及其器件也受到离子束辐照的影响。上海大学姚文娟等^[31]利用离子辐照石墨烯/铜层状复合材料(石墨烯夹在两个铜层之间),并观察到了射线在石墨烯中产生的各种缺陷。分子动力学研究表明,辐照损伤后石墨烯存在大量空洞缺陷,会产生更多的不完全键合。虽然碳原子之间的部分成键被破坏,但石墨烯在产生缺陷后仍然增强了层状铜的机械性能。同时,作者也发现了空洞缺陷的排列方式对复合层状结构变形行为和复合薄膜材料中应力传递机制的不同影响。该研究提供了一种优化层状材料的抗辐射性和力学性能的方法,也拓展了石墨烯在电子器件等领域的应用。

采取辐射与化学相结合对石墨烯材料进行改性的方法也具有广阔的空间。与简单的辐射加工相比,辐射化学的方法可以在形成结构缺陷的同时,在二维材料上引入新的原子掺杂与官能团修饰。最近,Lukaszewicz等^[32]提出了一种制备富N原子掺杂缺陷石墨烯的辐射化学策略,其步骤如图3所示。他们在低于30 kGy的 γ 射线辐射剂量下,将含氮前体与石墨烯共辐照后,获得了极高N原子掺杂率的石墨烯材料。该方法同样也可引入其他杂原子,如硫、硼或磷。由于杂原子掺杂的石墨烯的电学及催化性

能的显著优势,该研究结果将推动石墨烯在电/光催化、超级电容器、金属-空气电池和燃料电池方面的应用。而石墨烯上的辐射缺陷的研究,也极大鼓舞

了研究人员利用诸如 MS_2 / MSe_2 及 $g-C_3N_4$ 等二维材料的辐射缺陷,以改进其电学性能及光电催化性能的研究。

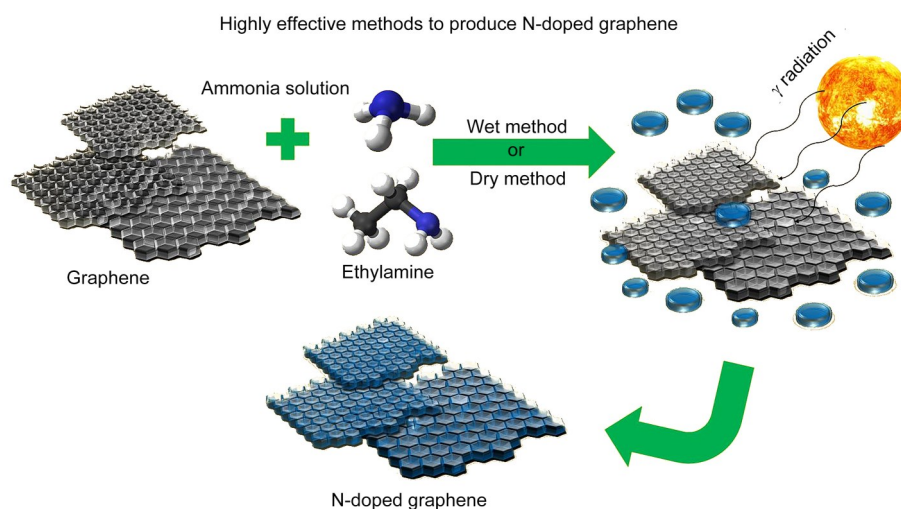


图3 石墨烯与含氮前体共辐照进行N掺杂^[32]
Fig.3 N atom doping in graphene by co-irradiation with precursors^[32]

3 新型二维材料的缺陷制备

3.1 过渡金属硫族化合物片层的辐射缺陷

除碳材料外,其他二维材料的辐射诱导缺陷也受到了研究者的关注,其中研究最为广泛的是 MS_2 / MSe_2 等过渡金属硫族化合物片层。研究发现,对这些片层材料进行辐照处理可以极大改善其光电和催化性能。华南理工大学陈燕团队^[33]以单层二硫化钼为研究对象,利用 500 keV 的 Au 在不同离子通量下进行辐照,得到了密度可控的缺陷结构,并且这些缺陷大多是硫缺失形成的空位。引入的缺陷使 MoS_2 的光致发光特性和电催化行为发生很大变化。随着缺陷密度的增加, MoS_2 的特征光致发光峰先是蓝移,然后红移;同时,缺陷的产生也能极大地提高 MoS_2 的析氢反应活性。同样,湘潭大学郑学军课题组^[34]利用 γ 射线辐照产生的缺陷制造带隙,以控制 WSe_2 的光学、摩擦和静电特性,并通过拉曼光谱、光致发光(PL)光谱、透射电子显微镜(TEM)、力摩擦显微镜(FFM)和开尔文探针力显微镜(KPFM)研究了不同辐射剂量下的电学和光学性能。结果表明:随着辐射产生硫空位, WSe_2 单分子层表现为一种 n 型掺杂半导体,其载流子浓度随着辐射剂量而增加,使得 WSe_2 单层从直接带隙半导体转变为间接带隙半导体。Bushmaker 等^[35]采用 100 keV 的质子对

二维半导体 MoS_2 进行辐照,也发现了类似的光致发光增强现象。这些现象表明,多种射线可以用于调控过渡金属硫族化合物片层的光电和催化性能,在其机理认识的基础上,可以用于这些材料的性能改进。

而在某些场合下,则需要对片层材料进行保护,防止或者减少辐射缺陷的生成,这对 MoS_2 等制成的器件稳定性也有重要意义。Zan 等^[36]发现,将 MoS_2 封装在两层石墨烯之间能够显著提高它的辐射稳定性。通过扫描透射电子显微镜(STEM)观察单层 MoS_2 在电子束下的行为,发现在相似的实验条件下,封装在石墨烯层之间的 MoS_2 样品的耐久性更高,且不容易形成缺陷。除此之外,某些化学氛围也可以对 MoS_2 的辐射缺陷形成影响,例如 Samor 等^[37]还发现了短链硫醇分子的氛围可显著恢复 Ar 离子辐照造成的 MoS_2 场效应晶体管的性能。这些发现对电子显微学技术发展和某些电学器件的性能提升具有重要意义。

3.2 类石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)的辐射缺陷

$g-C_3N_4$ 也是一种很有前景的光、电催化及电池材料,通过在 $g-C_3N_4$ 中引入适当的 C 或 N 空位,可以降低 $g-C_3N_4$ 的禁带宽度,增加 $g-C_3N_4$ 的可见光吸收,提高 $g-C_3N_4$ 的催化活性及电学性能。与通常在 Ar、 N_2 和 NH_3 气氛下退火,在高温或碱性条件下热聚合

等手段来产生空位缺陷不同,通过离子辐照结合退火过程可以产生浓度和种类可控的缺陷,而不陷于某一种类型的空位(N或C)。武汉大学任峰团队^[38]利用He⁺离子辐照在g-C₃N₄中引入了C和N空位。利用离子注入的注量可控制的特性,可以实现缺陷浓度的调控和优化,以获得最佳的改性效果。结果表明:He⁺离子辐照g-C₃N₄中引入C和N空位,确实减小了g-C₃N₄的禁带宽度,并改善了其可见光吸收性能;N空位的存在还有效促进了光生载流子的分离,从而提高了其光催化产氢性能。在最优化的条件下,辐照过的g-C₃N₄的光催化析氢率是未辐照g-C₃N₄的2.7倍,是块状C₃N₄的19倍。当吸收剂量继续增加时,过多的N空位反而会导致光生载流子的复合,使得催化效率发生下降。内蒙古大学的郭艳等^[39]开发了一种简单的冷等离子体-热聚合一步耦合的方法,合成了一系列N缺陷丰富的石墨碳氮化物(C₃N_{4-x},4-x表示N原子的计数比,说明氮原子有缺失导致缺陷),用于可见光驱动的水制氢。在等离子体改性过程中,通过控制发生器的轰击时间和激发功率,可以对C₃N_{4-x}催化剂的氮缺陷诱导能带结构进行调控。离子辐照改性后,最优C₃N_{4-x}材料的产氢率达到了聚合合成的C₃N₄的4.5倍。g-C₃N₄的辐射改性也被用来提高锂离子电池电极的性能。东南大学陈坚课题组^[40]采用高能氢等离子体轰击法制备了含高氮空位(C/N≈2.52)的g-C₃N₄,并在空气中充氧作为电极材料使用。结果显示,所制备的电极材

料导电性能大幅提高,组装的电池在0.1 A/g的条件下循环400次后,容量仍可达到647 mAh/g;在1 A/g的条件下循环5 000次后,仍有232.8 mAh/g的稳定容量,这种增强主要是由于空位缺陷导致的带隙减小,锂吸收能力增强以及比表面和活性位点增加所致。该工作证明了辐射诱导的异质原子填充空位调制策略对开发新的电极材料有极大的潜在应用前景。

3.3 h-BN二维材料的辐射缺陷

与石墨烯等高电导率的二维材料不同,由于h-BN的导电性较差,在电子束下更容易积累电荷,因而在电子束辐照下比石墨烯更容易产生损伤。Krasheninnikov等^[41]采用分子动力学模拟与高分辨率透射电子显微镜实验相结合的方法,对单层六方氮化硼(h-BN)中辐照效应进行了详细研究。通过第一性原理计算,确定了h-BN中硼和氮原子的位移阈值能量,结果表明,B/N的位移阈值显示出高度不对称性,相比而言,B原子更容易缺失产生空位,N封端的缺陷区域比B封端的缺陷区域要更稳定。这也解释了在电子束下观察到的h-BN中的三角形多空位形成;而在体系中引入H的封端则会降低B/N的不对称性。研究还发现,双层h-BN的稳定性要优于单层和三层。Cretu等^[42]研究了单层h-BN中电子辐照的非弹性效应带来的损伤,如图4所示。

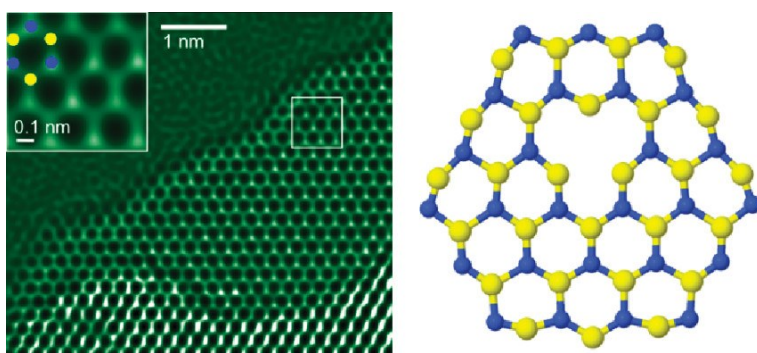


图4 h-BN中的原子空位缺陷^[43]
Fig.4 Vacancy defects in h-BN^[43]

研究发现,这种损伤主要是由于充电效应造成的,并且通过改变辐照的条件和环境可以控制缺陷的形成和演化。在h-BN的电子显微学研究中,h-BN经常因为电荷的积累效应导致在高分辨率的表征、能谱分析及电子衍射等表征过程中发生变化,导致这些表征通常情况下难以实现。Cretu等^[42]的研究表

明,将h-BN与单层石墨烯重叠增加体系的导电能力,可以在这些表征的过程中基本避免辐照缺陷的形成,这为一些用到高电子剂量的表征提供了一种路径。

Kim等^[43]在电镜下原位观测了h-BN在80 kV电子束辐照后边缘的变化情况,发现在无支撑和有

支撑的h-BN片层的边缘均出现了锯齿状变化,研究表明,这种缺陷的封端原子主要是N,这与Krashennnikov等^[20]的研究相符。Simos等^[44]用140 MeV(辐照量为 $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$,辐照温度为200 °C)质子辐照六方氮化硼(h-BN),并和相同条件下的石墨进行了比较。研究发现,当质子从垂直于晶面(或沿晶面c轴)照射时,即使在非常高的剂量下,h-BN也可以抵抗轰击造成的损害,其在质子辐照下的稳定性要优于石墨烯。X射线衍射实验表明,在样品表面附近发生了微晶的优选取向,高剂量的照射似乎会引起h-BN向w-BN转变。

作为二维材料中的特例,h-BN中含有大量的硼元素,其具有很高的中子反应截面,因而在中子辐照下的表现与其他二维材料有很大区别。Cataldo等^[45]研究了不同中子(注量率为 $2.40 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)注量对六方氮化硼(h-BN)的辐射损伤。通过红外和拉曼光谱表明,在中子的辐照下,h-BN样品经历了 sp^2 到 sp^3 杂化过程的转变,形成了立方氮化硼(c-BN)结构。由于较大的空位、位移原子和间隙原子等缺陷结构的形成,h-BN也出现了部分的非晶化现象。ESR研究结果表明,在损伤样品中存在至少两种以 ^{10}B 原子为中心的顺磁性缺陷。研究还发现,热退火处理后其ESR结果未发生明显变化,说明中子造成的损伤在一定程度上是不可逆的。

3.4 其他二维材料的辐射缺陷

随着材料学的不断进步,除上述所提及材料外,还不断有新型二维材料涌现,其中部分种类的辐照效应也有研究者涉及。例如,另一种常见二维材料黑磷片层(BP)在原位高分辨率透射电子显微镜下空位缺陷的演化^[46]、在氩离子辐照下缺陷动力学模拟^[47]等亦有报道。武汉大学任峰团队^[48]利用 Ar^+ 离子辐照 $\text{NiO}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 纳米片层,在该催化剂中同时引入了工程异质结和氧空位,并将该催化剂用于电催化分解水,发现经过改性的 $\text{NiO}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 表现出优异的OER性能和催化稳定性。此外,Renault等^[49]合成了不同组成的硅酸钙水合物(C-S-H),发现了其辐射缺陷的湿度敏感性与室温下复合的现象。随着新兴二维材料的不断涌现,二维材料辐射缺陷的研究领域也必将不断延伸。

4 高比表面微孔材料

高比表面的微孔材料的辐射效应也逐渐成为研究的热点之一,其中以金属有机框架(MOFs)、共

价有机框架(COFs)和沸石为主。多个研究表明,带有辐射缺陷的微孔材料的多项性能获得了显著提升。Ingle等^[50]采用重离子(C^{12+})辐照镍基金属有机框架,经过快速重离子(SHI)辐照后,在材料内部产生了缺陷、自由基和离子,从而导致镍基MOFs的能级带隙减小。此外,这些缺陷还会吸附氧,产生氧离子,从而阻碍电子空穴复合速率。测试结果显示,辐射诱导的缺陷能够显著提升化学场效应管(ChemFET)传感器阵列对 SO_2 气体的检测灵敏度。Al Lafi等^[51]采用二维相关谱学、扫描电镜等研究 γ 射线辐照MIL-101(Cr)(30 kGy),发现其结构与微观形貌均发生了变化,主要表现吸附水的种类及含量的改变。在辐照引入缺陷后,其对碘的吸附量提高了30%,证明辐射是一种有效的MOFs活化方法。与此同时,MOFs内部产生的缺陷也表明其结构稳定性的下降。LaVerne等^[52]通过对辐照前后UiO-66-MOFs以及NU-403-MOF的结构表征发现,芳香族配体比脂肪族配体表现出更高的辐射稳定性。衍射结果表明,脂肪族配体形成的MOFs在辐照4.2~6.2 MGy剂量后,MOFs内部产生了缺陷,导致了MOFs的不稳定。该结果在一定程度上能够为选择产生缺陷的同时保持一定的辐射稳定性MOFs的选取与合成提供指导意义。

Olsbye等^[53]发现用中子辐照后的H-SSZ-13分子筛催化剂,其甲醇制烯烃(MTO)反应的催化活性得到增强。中子辐照效应的大小取决于辐照时间和母材的Si/Al比,辐照后的高硅H-SSZ-13的催化活性提高最多。辐射前后的表征显示Brønsted酸位点及材料的结晶度均保持不变,而其比表面和孔体积略微减小。EPR清楚地显示了辐照过程中自由基的形成。这些自由基稳定性较高,在辐照两年后仍然可以检测到。作者认为自由基物种由过氧自由基($\text{Si}-\text{O}-\text{O}^*$)和非桥氧空孔中心(NBOHC: $\equiv\text{Si}-\text{O}^*$)组成,且辐射诱导的结构缺陷是H-SSZ-13沸石催化性能提高的原因。高能射线在合成沸石等材料的过程中也可以形成缺陷结构。苏州大学王爻凹团队^[54]利用高能电子束辐照,室温常压下快速制备了富缺陷的沸石分子筛。如图5所示,电子束在沸石形成过程中存在辐射刻蚀效应,从而产生晶格缺陷和孔洞,并且缺陷和孔洞结构可以通过吸收剂量调控。由于缺陷的存在,辐射合成的Na-A沸石对 CO_2 及 Sr^{2+} 等重金属离子具有更快的吸附动力学和更高的吸附容量。

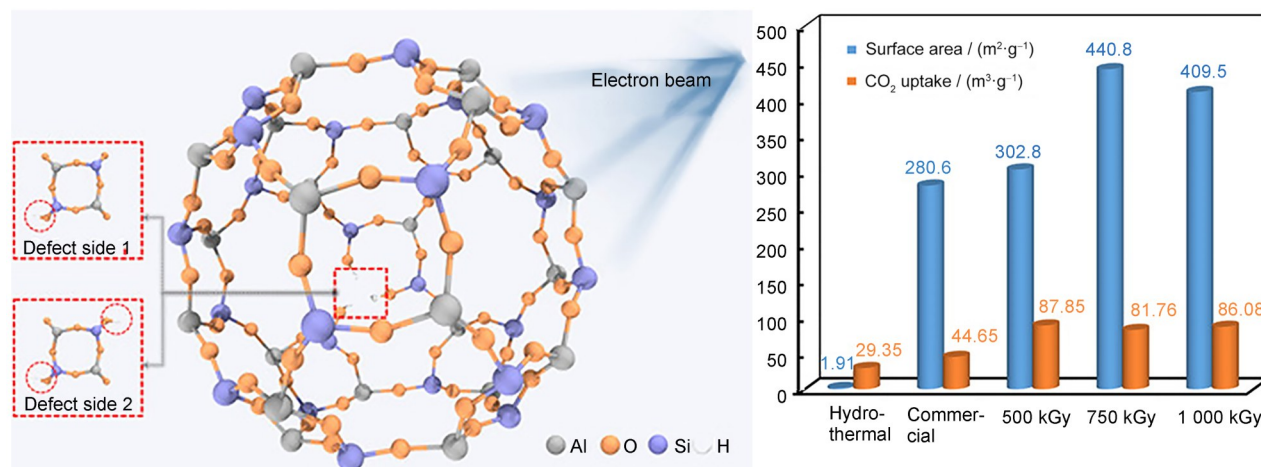


图5 辐射制备的分子筛中的缺陷及其吸附性能^[54]
Fig.5 Defects and adsorption performance of zeolite prepared by radiation^[54]

5 结论与展望

纳米材料的辐射效应有着重要的理论与应用价值,以往已在核材料辐射稳定性验证及半导体加工、改性和辐射稳定性等领域发挥了极其重要的作用。近年来,众多的研究人员在半导体纳米材料、低维碳材料、新型二维材料和新型多孔材料中辐射缺陷的产生机理与调控机制进行了大量研究。随着研究的深入,其机理认识和改性方法学均得到了飞速发展,已形成辐射缺陷工程的概念。

辐照技术具备多参数精准可调性,这些参数包括射线种类、能量、剂量率、剂量和气氛等,因而使得辐射调控材料缺陷的方法具有可复制及大规模的应用潜力。与普通化学方法相比,辐射法在纳米材料,尤其是二维材料与多孔材料上所产生的缺陷结构的浓度可达到化学法难以达到的水平,与这些材料的高比表面等性能相组合,使得改性后的材料在光、电催化,吸附以及电池电极等领域具有优异的性能。在已有的研究中,出于对核反应堆材料寿命与失效的评价需求,高通量的中子辐照对材料的影响得到了较多的研究;由于高LET的射线,如离子束、 α 粒子等,由于在半导体加工中重要性很高,且相对容易在纳米材料中产生缺陷,因而也受到了较多的关注;而更加易得的电子束与 γ 射线产生的缺陷近十几年才有较多的研究。然而,与前两种射线相比,这些低LET辐射虽然直接使原子从材料中偏离其晶格位置的能力较弱,但其高穿透性和高处理能力,以及与物质化学键相互作用能力,较强的辐射化学效应越来越受到重视。与之对应的是,纳米材料辐射缺陷正从材料稳定性评估逐渐转移到

高性能新材料的制备,开始呈现出从单纯的射线物理辐照转向辐射化学与辐射物理相结合的趋势。其发展方向清晰地表明,辐射缺陷工程在新型半导体器件(如MOS管)、光催化剂、电催化剂、电池材料及环境材料等领域有着广阔的应用前景,在可见的未来,将为解决相关领域和产业中存在的 key 问题提供新的思路。

作者贡献声明 甘平平、陈先美负责本综述文献查阅、分析和论文初稿写作;姜志文参与全文的修改与图片编辑;王运龙是综述的构思者及负责人,并参与文献的分析、整理与全文的写作、修改;马骏对文章进行了统筹修改和指导。全体作者均已阅读并同意最终的文本。

参考文献

- 1 Sickafus K E, Kotomin E A, Uberuaga B P. Radiation Effects in Solids[M]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2007. DOI: 10.1007/978-1-4020-5295-8.
- 2 Duragkar A, Muley A, Pawar N R, *et al.* Versatility of thermoluminescence materials and radiation dosimetry — a review[J]. Luminescence: the Journal of Biological and Chemical Luminescence, 2019, **34**(7): 656-665. DOI: 10.1002/bio.3644.
- 3 Williams J S. Ion implantation of semiconductors[J]. Materials Science and Engineering: A, 1998, **253**(1/2): 8-15. DOI: 10.1016/S0921-5093(98)00705-9.
- 4 Yanagida Y, Oishi T, Miyaji T, *et al.* Nanoporous structure formation in GaSb, InSb, and Ge by ion beam irradiation under controlled point defect creation conditions[J]. Nanomaterials (Basel, Switzerland), 2017,

- 7(7): 180. DOI: 10.3390/nano7070180.
- 5 Meng D C, Lan M, Yang Z H, *et al.* Gamma-ray irradiation-induced oxidation and disproportionation at the amorphous SiO₂/Si interfaces[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, **8**(47): 17065-17073. DOI: 10.1039/d0tc03942j.
 - 6 Sharov F V, Moxim S J, Haase G S, *et al.* A comparison of radiation-induced and high-field electrically stress-induced interface defects in Si/SiO₂ MOSFETs via electrically detected magnetic resonance[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2022, **69**(3): 208-215. DOI: 10.1109/TNS.2022.3150979.
 - 7 Song Y, Zhang Y, Liu Y, *et al.* Mechanism of synergistic effects of neutron- and gamma-ray-radiated PNP bipolar transistors[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2019, **1**(4): 538-547. DOI: 10.1021/acsaelm.9b00005.
 - 8 Yin Y N, Liu J, Liu T Q, *et al.* Heavy-ion induced radiation effects in 50 nm NAND floating gate flash memories[J]. *Microelectronics Reliability*, 2019, **102**: 113450. DOI: 10.1016/j.microrel.2019.113450.
 - 9 Rybicki G C. Deep level defects in alpha particle irradiated 6H silicon carbide[J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, **78**(5): 2996-3000. DOI: 10.1063/1.360048.
 - 10 Kozlovski V V, Lebedev A A, Bogdanova E V, *et al.* Conductivity compensation in CVD-grown n-4H-SiC under irradiation with 0.9 MeV electrons[J]. *Materials Science Forum*, 2015, **821/822/823**: 293-296. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.821-823.293.
 - 11 Kalinina E V, Kholuyanov G, Strel'chuk A M, *et al.* Electrical study of fast neutron irradiated devices based on 4H-SiC CVD epitaxial layers[J]. *Materials Science Forum*, 2004, **457/458/459/460**: 705-710. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.457-460.705.
 - 12 Ivanov A M, Stokan N B, Scherbov N A, *et al.* Uniformity of properties of 4H-SiC CVD films under exposure to radiation[J]. *Materials Science Forum*, 2011, **679/680**: 177-180. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.679-680.177.
 - 13 Liu M, Yang X M, Gao Y T, *et al.* Investigation of the damage behavior in CVD SiC irradiated with 70 keV He ions by NEXAFS, Raman and TEM[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37**(4): 1253-1259. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.11.046.
 - 14 Aradi E, Lewis-Fell J, Greaves G, *et al.* *In situ* TEM investigations of the microstructural changes and radiation tolerance in SiC nanowhiskers irradiated with He ions at high temperatures[J]. *Acta Materialia*, 2021, **210**: 116820. DOI: 10.1016/j.actamat.2021.116820.
 - 15 Pilko V V, Komarov F F, Budzynski P. Structure and hardness evolution of silicon carbide epitaxial layers irradiated with He⁺ ions[J]. *Acta Physica Polonica A*, 2019, **136**(2): 351-355. DOI: 10.12693/aphyspola.136.351.
 - 16 Xu Z W, Chen L, Zhou B M, *et al.* Nano-structure and property transformations of carbon systems under γ -ray irradiation: a review[J]. *RSC Advances*, 2013, **3**(27): 10579. DOI: 10.1039/c3ra00154g.
 - 17 Banhart F. Irradiation of carbon nanotubes with a focused electron beam in the electron microscope[J]. *Journal of Materials Science*, 2006, **41**(14): 4505-4511. DOI: 10.1007/s10853-006-0081-0.
 - 18 Beuneu F, L' Huillier C, Salvétat J P, *et al.* Modification of multiwall carbon nanotubes by electron irradiation: an ESR study[J]. *Physical Review B*, 1999, **59**(8): 5945-5949. DOI: 10.1103/physrevb.59.5945.
 - 19 Anikeyev V V, Kovalchuk B V, Lazorenko V M, *et al.* Effect of electron irradiation on the formation and healing of defects in carbon nanotubes[J]. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2016, **7**(2): 204-209. DOI: 10.1134/s2075113316020040.
 - 20 Krashennnikov A V, Nordlund K, Keinonen J. Production of defects in supported carbon nanotubes under ion irradiation[J]. *Physical Review B*, 2002, **65**(16): 165423. DOI: 10.1103/physrevb.65.165423.
 - 21 Elsehly E M, Chechenin N G, Makunin A V, *et al.* Enhancement of CNT-based filters efficiency by ion beam irradiation[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2018, **146**: 19-25. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2018.01.007.
 - 22 Yasein M, Eissa M F, El-Fayoumi M A K, *et al.* Studying the effect of low doses of gamma and beta irradiations on graphene oxide samples[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2020, **173**: 108941. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2020.108941.
 - 23 Han M X, Ji Z Y, Shang L W, *et al.* γ radiation caused graphene defects and increased carrier density[J]. *Chinese Physics B*, 2011, **20**(8): 086102. DOI: 10.1088/1674-1056/20/8/086102.
 - 24 Lu S K, Liao F, Wang T, *et al.* Tuning surface properties of graphene oxide quantum dots by gamma-ray irradiation [J]. *Journal of Luminescence*, 2016, **175**: 88-93. DOI:

- 10.1016/j.jlumin.2016.02.024.
- 25 Zhen X J, Huang Y F, Yang S S, *et al.* The effect of 500 keV proton irradiation on reduced graphene oxide paper[J]. *Materials Letters*, 2020, **260**: 126880. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.126880.
- 26 Zhen X J, Huang Y F, Yang S S, *et al.* The effect of proton irradiation on the properties of a graphene oxide paper[J]. *RSC Advances*, 2019, **9**(52): 30519-30525. DOI: 10.1039/c9ra05389a.
- 27 Eissa M F, El Roubi W M A. Effect of alpha particle irradiations on the structural properties of graphene oxide [J]. *International Journal of Modern Physics B*, 2018, **32** (31): 1850343. DOI: 10.1142/s0217979218503435.
- 28 张娜, 刘波, 林黎蔚. He 离子辐照对石墨烯微观结构及电学性能的影响[J]. *物理学报*, 2020, **69**(1): 016101. DOI: 10.7498/aps.69.20191344.
ZHANG Na, LIU Bo, LIN Liwei. Effect of He ion irradiation on microstructure and electrical properties of graphene[J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, **69**(1): 016101. DOI: 10.7498/aps.69.20191344.
- 29 Zeng J, Liu J, Zhang S X, *et al.* Graphene electrical properties modulated by swift heavy ion irradiation[J]. *Carbon*, 2019, **154**: 244-253. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.08.006.
- 30 Gawlik G, Ciepiewski P, Baranowski J M, *et al.* Ion beam induced defects in CVD graphene on glass[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, **306**: 119-122. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.05.041.
- 31 Yao W J, Fan L. The effect of ion irradiation induced defects on mechanical properties of graphene/copper layered nanocomposites[J]. *Metals*, 2019, **9**(7): 733. DOI: 10.3390/met9070733.
- 32 Kamedulski P, Truszkowski S, Lukaszewicz J P. Highly effective methods of obtaining N-doped graphene by gamma irradiation[J]. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2020, **13**(21): 4975. DOI: 10.3390/ma13214975.
- 33 He Z Y, Zhao R, Chen X F, *et al.* Defect engineering in single-layer MoS₂ using heavy ion irradiation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**(49): 42524-42533. DOI: 10.1021/acsami.8b17145.
- 34 Wu X L, Zheng X J, Zhang G B, *et al.* γ -ray irradiation-induced unprecedented optical, frictional and electrostatic performances on CVD-prepared monolayer WSe₂[J]. *RSC Advances*, 2021, **11**(36): 22088-22094. DOI: 10.1039/d1ra02310a.
- 35 Foran B, Mann C, Peterson M, *et al.* Effects of proton radiation-induced defects on optoelectronic properties of MoS₂[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2019, **66** (1): 413-419. DOI: 10.1109/TNS.2018.2886180.
- 36 Zan R, Ramasse Q M, Jalil R, *et al.* Control of radiation damage in MoS₂ by graphene encapsulation[J]. *ACS Nano*, 2013, **7**(11): 10167-10174. DOI: 10.1021/nn4044035.
- 37 Bertolazzi S, Bonacchi S, Nan G J, *et al.* Engineering chemically active defects in monolayer MoS₂ transistors via ion-beam irradiation and their healing via vapor deposition of alkanethiols[J]. *Advanced Materials*, 2017, **29**(18): 1606760. DOI: 10.1002/adma.201606760.
- 38 Wang X N, Wu L, Wang Z W, *et al.* C/N vacancy co-enhanced visible-light-driven hydrogen evolution of g-C₃N₄ nanosheets through controlled He⁺ ion irradiation[J]. *Solar RRL*, 2019, **3**(4): 1970043. DOI: 10.1002/solr.201970043.
- 39 Wang D, Gu X J, Liu G W, *et al.* Employing one-step coupling cold plasma and thermal polymerization approach to construct nitrogen defect-rich carbon nitrides toward efficient visible-light-driven hydrogen generation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46** (7): 5158-5168. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.019.
- 40 Sun S Q, Wu Y C, Zhu J F, *et al.* Stabilizing plasma-induced highly nitrogen-deficient g-C₃N₄ by heteroatom-refilling for excellent lithium-ion battery anodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **427**: 131032. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131032.
- 41 Kotakoski J, Jin C H, Lehtinen O, *et al.* Electron knock-on damage in hexagonal boron nitride monolayers[J]. *Physical Review B*, 2010, **82**(11): 113404. DOI: 10.1103/physrevb.82.113404.
- 42 Cretu O, Lin Y C, Suenaga K. Inelastic electron irradiation damage in hexagonal boron nitride[J]. *Micron*, 2015, **72**: 21-27. DOI: 10.1016/j.micron.2015.02.002.
- 43 Kim J S, Borisenko K B, Nicolosi V, *et al.* Controlled radiation damage and edge structures in boron nitride membranes[J]. *ACS Nano*, 2011, **5**(5): 3977-3986. DOI: 10.1021/nn2005443.
- 44 Simos N, Kotsina Z, Sprouster D, *et al.* Hexagonal boron nitride (h-BN) irradiated with 140 MeV protons[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms*, 2020, **479**: 110-119. DOI: 10.1016/j.nimb.2020.06.018.
- 45 Cataldo F, Iglesias-Groth S. Neutron damage of hexagonal boron nitride: h-BN[J]. *Journal of*

- Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2017, **313**(1): 261-271. DOI: 10.1007/s10967-017-5289-8.
- 46 Yao F F, Cai Y Q, Xiao Z R, *et al.* *In situ* transmission electron microscopy study of the formation and migration of vacancy defects in atomically thin black phosphorus [J]. 2D Materials, 2021, **8**(2): 025004. DOI: 10.1088/2053-1583/abce09.
- 47 Gupta S, Periasamy P, Narayanan B. Defect dynamics in two-dimensional black phosphorus under argon ion irradiation[J]. Nanoscale, 2021: **13**(18): 8575-8590. DOI: 10.1039/d1nr00567g.
- 48 Zhong H Z, Gao G P, Wang X N, *et al.* Ion irradiation inducing oxygen vacancy-rich NiO/NiFe₂O₄ heterostructure for enhanced electrocatalytic water splitting[J]. Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany), 2021, **17**(40): e2103501. DOI: 10.1002/sml.202103501.
- 49 Yin C, Dannoux-Papin A, Haas J, *et al.* Investigation of mechanisms of radiolytic H₂ production in C – S – H: influence of water content and radiation induced defects [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2022, **191**: 109865. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2021.109865.
- 50 Ingle N N, Shirsat S, Sayyad P, *et al.* Influence of swift heavy ion irradiation on sensing properties of nickel-(NRs-Ni₃HHTP₂) metal-organic framework[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021, **32**(14): 18657-18668. DOI: 10.1007/s10854-021-06353-z.
- 51 Al Lafi A G, Assfour B, Assaad T. Spectroscopic investigations of gamma-ray irradiation effects on metal organic framework[J]. Journal of Materials Science, 2021, **56**(21): 12154-12170. DOI: 10.1007/s10853-021-06051-5.
- 52 Fairley M, Gilson S E, Hanna S L, *et al.* Linker contribution toward stability of metal-organic frameworks under ionizing radiation[J]. Chemistry of Materials, 2021, **33**(23): 9285-9294. DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c02999.
- 53 Sommer L, Krivokapić A, Svelle S, *et al.* Enhanced catalyst performance of zeolite SSZ-13 in the methanol to olefin reaction after neutron irradiation[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, **115**(14): 6521-6530. DOI: 10.1021/jp109696z.
- 54 Chen J C, Zhang M X, Shu J, *et al.* Electron beam irradiation-induced formation of defect-rich zeolites under ambient condition within minutes[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2021, **60**(27): 14858-14863. DOI: 10.1002/anie.202103766.