

# 中子辐照对多层二硫化钨纳米片 微观结构与光学性能的调控效应研究

于晓飞<sup>1</sup> 宋红莲<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(中国工程物理研究院核物理与化学研究所 绵阳 621999)

<sup>2</sup>(绵阳师范学院 绵阳 621000)

**摘要** 本研究采用通量为 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 、能量为14 MeV的中子辐照技术处理蓝宝石衬底上的多层二硫化钨( $\text{WS}_2$ )纳米片,通过多种表征手段系统分析辐照前后材料的微观结构、形貌及光学性能变化。研究结果表明,中子辐照后多层二硫化钨纳米片部分拉曼模式的强度降低并发生蓝移,这归因于面内晶格收缩导致W-S键缩短,以及层间声子耦合减弱的协同作用。辐照过程中,材料内部弗伦克尔缺陷积累增加,同时缓解了间隙原子相互排斥引发的层间应力,使得纳米片原本均匀的三角形形貌发生改变。此外, $\text{WS}_2$ 纳米片的层数从18层减少至4层,层间距由0.633 nm增至0.697 nm。紫外-可见光谱显示,辐照后样品可见光吸收增强,A跃迁峰发生蓝移,表明缺陷引起的晶格畸变使光学带隙拓宽至1.96 eV。该研究为 $\text{WS}_2$ 器件抗辐射设计提供依据,同时为中子辐照调控二硫化钨纳米片性能提供了研究基础。

**关键词** 二硫化钨,中子辐照,辐照损伤,微结构

中图分类号 TL99

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0094

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2025-0094

引用该文:

于晓飞,宋红莲.中子辐照对多层二硫化钨纳米片微观结构与光学性能的调控效应研究[J].辐射研究与辐射工艺学报,XXXX,XX(X):XXXXXX. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0094.

YU Xiaofei, SONG Honglian. Microstructural and optical property modification of multilayer tungsten disulfide nanosheets with neutron radiation[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, XXXX, XX(X): XXXXXX. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0094.



## Microstructural and optical property modification of multilayer tungsten disulfide nanosheets with neutron radiation

YU Xiaofei<sup>1</sup> SONG Honglian<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(China Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

<sup>2</sup>(Mianyang Teachers' College, Mianyang 621000, China)

**ABSTRACT** In this study, neutron irradiation technology with an energy of 14 MeV and a fluence of  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  was used to treat multilayer tungsten disulfide ( $\text{WS}_2$ ) nanosheets on sapphire substrates. The changes in the

基金资助: 国家自然科学基金(12205134、12205268)

第一作者: 于晓飞,男,1991年2月出生,2018年6月于山东大学获博士学位,现从事辐射效应研究

通信作者: 宋红莲,副教授, E-mail: shlphy@126.com

收稿日期: 初稿 2025-10-09; 修回 2026-01-08

Supported by National Natural Science Foundation of China (12205134, 12205268)

First author: YU Xiaofei (male) was born in February 1991, and obtained a doctor's degree from Shandong University in 2018. Now he is engaged in research on radiation effects

Corresponding author: SONG Honglian, associate professor, E-mail: shlphy@126.com

Received 09 October 2025; accepted 08 January 2026

microstructure, morphology, and optical properties of the material before and after irradiation were systematically analyzed through various characterization methods. The results show that after neutron irradiation, the intensity of some Raman modes of the multilayer WS<sub>2</sub> nanosheets decreased with a blue shift, which is attributed to the synergistic effect of shortened W-S bonds caused by in-plane lattice contraction and weakened interlayer phonon coupling. During the irradiation process, the accumulation of Frenkel defects inside the material increases, and the interlayer stress induced by the mutual repulsion of interstitial atoms is alleviated, leading to changes in the original uniform triangular morphology of the nanosheets. In addition, the number of layers of the WS<sub>2</sub> nanosheets decreases from 18 to 4, and the interlayer spacing increases from 0.633 nm to 0.697 nm. UV-visible spectroscopy indicates that the visible light absorption of the irradiated sample is enhanced, and the A-exciton peak undergoes a blue shift, suggesting that the lattice distortion caused by defects widens the optical band gap to 1.96 eV. This study provides a basis for the radiation-resistant design of WS<sub>2</sub> devices and lays a research foundation for regulating the properties of tungsten disulfide.

**KEYWORDS** Tungsten disulfide, Neutron irradiation, Radiation defect, Microstructure

**CLC** TL99

过渡金属硫族化合物 (TMDs) 因独特的层状结构与光电特性, 在发光二极管、光电探测器等领域应用前景广阔, 其中二硫化钨 (WS<sub>2</sub>) 性能突出, 成为研究热点<sup>[1-3]</sup>。目前, 学界已围绕 WS<sub>2</sub> 的制备与性能调控开展诸多研究, 但对其辐射效应的研究仍有限。现有工作多聚焦  $\gamma$  射线、离子辐照<sup>[4-6]</sup>, 对中子辐照 (核技术领域关键影响因素) 如何作用于 WS<sub>2</sub> 微观结构与光学性能的探索较少, 层间作用、缺陷演化与性能关联的机制尚未明确。本研究聚焦中子辐照对蓝宝石衬底上多层 WS<sub>2</sub> 纳米片的改性效应。通过中子辐照处理样品, 结合原子力显微镜、透射电子显微镜、拉曼光谱等多表征手段, 系统分析辐照前后 WS<sub>2</sub> 的微观结构 (层数、层间距、晶格参数)、形貌及光学性能 (吸收光谱、带隙) 变化。本研究选用中子开展辐照改性, 既能模拟真实场景下的辐射响应与失效机制, 为抗辐射设计提供依据, 又能对器件性能进行适应性优化, 最终为 WS<sub>2</sub> 器件在辐射环境中的可靠应用奠定基础。

## 1 材料与方 法

采用化学气相沉积法 (CVD) (深圳六碳科技提供) 在蓝宝石衬底上制备多层 2H 相 WS<sub>2</sub> 纳米片样品。在室温条件下, 采用能量为 14 MeV、通量为  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  的中子对样品进行辐照处理。

使用 Bruker Dimension Icon 原子力显微镜 (AFM) 获取样品表面形貌信息与高度轮廓; 为深入观察界面反应并精确定纳米片层数, 采用截面透射电子显微镜 (TEM) 进行分析, TEM 样品

通过 Thermo Scientific Helios G4 HX 仪器的聚焦离子束 (FIB) 原位聚焦离子束提取技术制备。利用 Thermo Scientific Themis Z 球差校正透射电子显微镜 (工作加速电压 200 kV) 获取 STEM 明场 (BF) 和高角度环形暗场 (HAADF) 图像, EDS 点分析数据在 STEM 模式下通过 FEI Company 系统采集。拉曼光谱测试采用 Renishaw 微共焦激光拉曼光谱仪, 分辨率为  $1 \text{ cm}^{-1}$ , 激发光源为 532 nm; XPS 测量使用 Thermo Scientific 仪器, 采用能量为 1486.6 eV 的单色 Al K $\alpha$  源, 源功率设置为 150 W (10 kV, 15 mA); 紫外-可见吸收光谱通过 Shimadzu UV-1800 光谱仪测试, 波长范围为 200~900 nm。

## 2 结果与讨论

在中子辐照过程中, 14 MeV 高能中子与 WS<sub>2</sub> 中的 W、S 原子碰撞, 传递能量引发碰撞级联, 产生弗伦克尔缺陷 (空位+间隙原子)。面内方向, W 空位引发周围 S 原子向内弛豫, 导致面内晶格收缩、W-S 键缩短 (拉曼峰蓝移佐证); 层间方向, S 间隙原子在层间聚集, 撑开范德华间隙, 层间距增大, 同时破坏层间结合力导致层数减少。量子限制效应 (层数减少) 与晶格畸变 (键长缩短) 协同作用, 使光学带隙拓宽 (紫外-可见光谱佐证), 缺陷充当光吸收中心增强可见光吸收。后续各小节围绕此框架展开具体分析, 并结合文献对比验证机制合理性。

### 2.1 拉曼光谱特性

拉曼光谱是表征 WS<sub>2</sub> 层状结构的有效手段, 其

特征峰  $E_{2g}^1(\Gamma)$  对应面内 W-S 键的拉伸振动,  $A_{1g}(\Gamma)$  对应面外 S 原子的反对称振动, 峰位与峰强比可直接反映层厚与晶格结构变化。图 1 为辐照前后  $WS_2$  纳米片的拉曼光谱图。原始样品 S0 的  $E_{2g}^1(\Gamma)$ 、 $A_{1g}(\Gamma)$  特征峰分别位于  $357\text{ cm}^{-1}$  和  $420\text{ cm}^{-1}$ , 这一特征与已发表的研究结果<sup>[7]</sup>一致, 证实了原始样品的层厚特征。辐照后样品 S1 的拉曼光谱呈现变化:  $E_{2g}^1(\Gamma)$  与  $A_{1g}(\Gamma)$  峰位分别蓝移至  $359\text{ cm}^{-1}$  和  $422\text{ cm}^{-1}$ , 这种“峰位蓝移+峰强比降低”的组合特征, 与文献<sup>[8-10]</sup>中报道的多层  $WS_2$  拉曼规律吻合, 初步表明中子辐照可能引发了  $WS_2$  纳米片的层数减少。

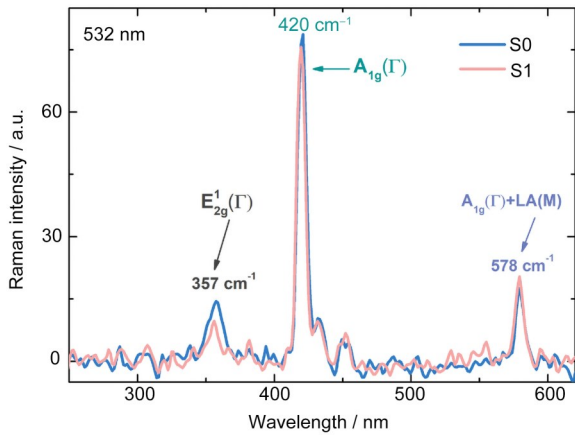


图 1 中子辐照前后  $WS_2$  纳米片的拉曼谱  
Fig.1 Raman spectra of the multilayer  $WS_2$  nanosheets before and after neutron irradiation

中子辐照后,  $E_{2g}^1(\Gamma)$  和  $A_{1g}(\Gamma)$  模式的峰值强度减弱, 峰位呈现蓝移现象。多层  $WS_2$  纳米材料拉曼蓝移 (核心对应  $E_{2g}^1$  峰, 反映面内原子振动特性) 的本质是面内晶格收缩与层间声子耦合减弱的协同作用, 具体机制: (1) 面内晶格收缩引发原子振动频率升高。  $WS_2$  的  $E_{2g}^1$  峰源于面内 W 原子与 S 原子的相对振动 (如 W 在 S 原子构成的六边形晶格中“面内伸缩”), 其振动频率直接取决于面内原子间的键长与作用力—键长越短, 原子间作用力越强, 振动频率越高, 最终表现为拉曼峰“蓝移”(波数增大)。中子辐照过程中, 高能中子与  $WS_2$  中的 W 原子 (重原子, 易成为初级反冲原子) 碰撞, 引发碰撞级联, 导致部分 W 原子脱离原始晶格位置, 形成“面内 W 空位”(弗伦克尔缺陷中的空位组分)。W 空位的存在打破了面内晶格的周期性, 空位周围的 S 原子会因失去 W 原子的

束缚而发生“向内弛豫”, 最终缩短 W-S 键长。(2) 层间声子耦合减弱抑制红移趋势。多层  $WS_2$  的拉曼峰 (尤其是  $E_{2g}^1$  峰) 还受“层间声子耦合”影响—相邻层的原子振动会通过层间范德华力相互干扰 (即“声子耦合”), 这种耦合通常会降低面内原子的振动频率, 导致  $E_{2g}^1$  峰出现“红移倾向”。而中子辐照引发的层间结构变化会削弱这种耦合, 间接强化蓝移效果。中子辐照导致部分 S 原子 (轻原子, 易形成间隙原子) 迁移至层间范德华间隙并聚集, 撑开相邻层, 使  $WS_2$  的层间距从原始  $0.633\text{ nm}$  增至  $0.697\text{ nm}$  (增幅约 10%)。层间距增大直接降低了相邻层原子的电子云重叠程度, 而电子云重叠是层间声子耦合的核心, 重叠越少, 层间原子振动的相互干扰越弱, 即“层间声子耦合从强耦合转为弱耦合”。未辐照时, 层间强耦合会抵消部分面内键长带来的蓝移趋势; 辐照后, 弱耦合使这种抵消作用消失, 面内晶格收缩引发的蓝移效应得以充分体现, 最终形成显著的拉曼蓝移。此结果也与  $WS_2$  材料先前报道的研究结果一致<sup>[11]</sup>。此外, 中子辐照产生的挤压作用可能导致  $WS_2$  晶格在面内 (沿 C 轴方向) 发生收缩<sup>[12]</sup>, 进一步缩短 W-S 键长; 根据胡克定律<sup>[13]</sup>, 键长缩短会增大化学键的力常数, 使振动频率升高, 表现为峰位蓝移。同时, 高能中子碰撞会导致晶格原子 (W 或 S) 位移, 产生弗伦克尔缺陷 (间隙原子与空位复合体) 或晶格畸变<sup>[14]</sup>, 这种结构无序化会降低声子散射的相干性, 减小拉曼散射截面, 削弱部分声子模式的活性, 导致峰值强度衰减<sup>[15]</sup>。纵向声学声子“LA (M)” 模式反映晶格内原子的面内集体运动, 表现为沿传播方向的晶格周期性压缩与膨胀, 对应布里渊区 M 点附近激发的面内长光学声子模式, 通常与层内长程原子振动或缺陷散射相关<sup>[10]</sup>。

图 1 显示, 中子辐照后  $A_{1g}(\Gamma) + LA(M)$  复合峰的强度有所上升。可能原因是中子辐照过程中产生的空位、间隙原子或位错等缺陷<sup>[13]</sup> 破坏了晶格周期性, 这种对称性破缺<sup>[16]</sup> 激活了原本被抑制的声子模式 (如“LA (M)”), 从而增强了该模式的散射效率, 使得复合峰强度增加。此外, 中子辐照可能破坏层间较弱的范德华作用力, 导致层间发生相对滑移或扭曲, 形成堆垛层错<sup>[17]</sup>。这使得  $A_{1g}(\Gamma)$  与 LA (M) 模式之间发生能量转移或模式混合, 进而增强复合峰强度。

## 2.2 表面形貌表征

AFM可直观表征WS<sub>2</sub>纳米片的表面形貌与厚度，图2(a)和2(b)分别展示了典型的原子力显微镜形貌图、三角形WS<sub>2</sub>的高度剖面分析插图中的白色曲线)。经测量，未辐照样品(S0)和辐照样品(S1)的厚度分别约为11.71 nm和2.78 nm。在轻敲模式线扫描中，测得单层薄片的厚度(台阶高度)通常为1 nm，每增加一个层厚度增加0.62 nm<sup>[9]</sup>。考虑表面氧化层影响，层间距取实测值0.633 nm和0.697 nm，S0样品层数=11.71 nm/0.633 nm≈18层，S1样品层数=2.78 nm/0.697 nm≈4层。层数减少与表面起伏现象，表明中子辐照引发层间范德华键断裂，导致部分薄层剥离，同时缺陷聚集使表面粗糙度增大。

中子辐照后，多层WS<sub>2</sub>纳米片不再呈现标准三角形结构(图2(b))，这一现象可归因于中子与WS<sub>2</sub>纳米片内的W和S原子发生碰撞，当传递给原子的能量超过晶格位置结合能时，原子脱离正常晶格位置产生空位<sup>[15, 18]</sup>；原子能量经多次碰撞衰减后，会停留在间隙位置转变为间隙原子，这些空位和间隙原子等点缺陷会破坏纳米片原本规则的原子排列，影响三角形结构的完整性<sup>[14, 18-19]</sup>；此外，辐照产生的点缺陷会经历聚集、迁移和复合等演化过程<sup>[20]</sup>，可能相互结合形成位错环、缺陷团簇等复杂缺陷结构，改变纳米片的应力分布与晶界特性，干扰纳米片生长的各向异性，使其偏离标准三角形结构<sup>[21]</sup>；同时，中子辐照过程中原子间的化学键可能发生局部断裂，影响纳米片的结构稳定性，进一步导致三角形形貌改变<sup>[22]</sup>。

如图2(c)和2(d)所示，采用TEM对样品结构和层数进行进一步验证。S0样品中WS<sub>2</sub>纳米片厚度约为11.4 nm(约18层)，S1样品中纳米片厚度约为2.1 nm(约4层)，与AFM测试结果一致；S0和S1样品中纳米片的平均层间距分别为0.633 nm和0.697 nm。TEM图像特定区域的快速傅里叶变换(FFT)显示出多个明显斑点，与2H-WS<sub>2</sub>的参考数据对比后，确认这些斑点对应六方堆叠WS<sub>2</sub>的(002)晶面(图2(c)和2(d)插图<sup>[23]</sup>，表明多层WS<sub>2</sub>纳米片的晶体取向在中子辐照后保持不变。

中子辐照导致多层WS<sub>2</sub>纳米片层数减少和平均层间距增大，主要原因：高能中子与WS<sub>2</sub>中的W、S原子发生碰撞，当传递能量超过原子结合能时，

原子脱离晶格位置产生空位<sup>[15, 24]</sup>，使原本紧密堆叠的层状结构难以维持，部分层间结合力被破坏，导致层数减少<sup>[25]</sup>；辐照产生的弗伦克尔缺陷(空位和间隙原子)中，间隙原子进入晶格间隙时会对周围原子施加排斥力，引发局部晶格畸变；当大量间隙原子弥散分布或聚集时，会形成位错、缺陷团等复杂缺陷结构，这些缺陷在层间积聚并占据一定空间<sup>[26-27]</sup>，迫使相邻层间距增大。

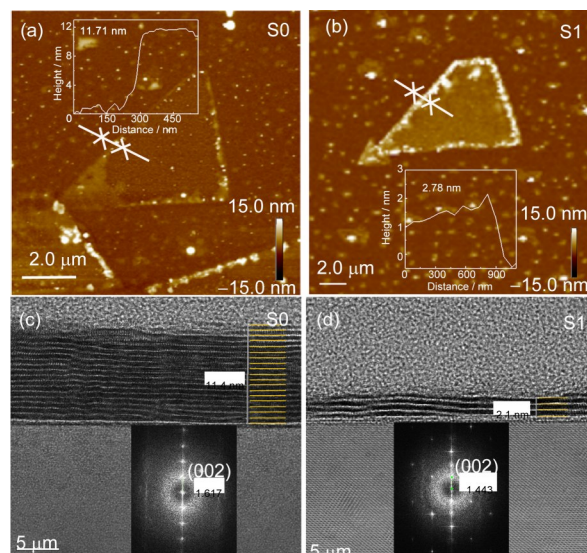


图2 中子辐照前后WS<sub>2</sub>纳米片原子力显微镜及透射电镜图像:(a)辐照前AFM;(b)辐照后AFM;(c)辐照前TEM;(d)辐照后TEM

**Fig.2** AFM and TEM images of the multilayer WS<sub>2</sub> nanosheets before and after neutron irradiation: (a) AFM image before irradiation; (b) AFM image after irradiation; (c) TEM image before irradiation; (d) TEM image after irradiation

## 2.3 元素分析

采用X射线光电子能谱(XPS)进一步鉴定样品的键合特性并测定元素浓度。图3为中子辐照前后多层WS<sub>2</sub>纳米片的XPS全谱，结果显示所有纳米片中仅检测到C、O、Al、W和S元素。为确定多层WS<sub>2</sub>纳米片的化学成分，对W元素和S元素的结合能进行分析：W-4f<sub>5/2</sub>的特征峰位于35.08 eV，S-2p<sub>3/2</sub>的特征峰位于162.58 eV，均与WS<sub>2</sub>中W元素和S元素的标准结合能相符<sup>[28-30]</sup>。S0与S1样品的W-4f和S-2p信号成分完全一致，表明中子辐照未引起原子结构和化学成分的改变。

中子辐照后，样品中S元素的2p峰高度增加，而W元素的4f峰略有下降(图3)，这一现象可归因于：W原子质量数较大(184 u)，中子辐照过程中，高能反冲核(反冲能量>20 eV)会引发级联碰撞<sup>[31]</sup>，导致W原子从材料表面逃逸；WS<sub>2</sub>中

W-S 键能 (约 3.5 eV) 低于 W 的晶格结合能, 使得 W 优先从表面脱离; 而 S 原子质量较小 (32 u), 反冲能相对较低<sup>[32]</sup>, 且层状结构中 S 原子间的范德华力较弱, 不易发生直接溅射。当 W 元素流失时, 表面 S/W 原子比显著增加, 导致 XPS 信号中硫峰增强而钨峰减弱; 同时, TEM 结果显示中子辐照引发晶格碰撞, 导致层间距增大, 层间分离使表层 S 原子更易被 X 射线激发, 等同于增强检测信号强度, 而 W 原子在层内的相对位置后移, 导致其信号减弱。

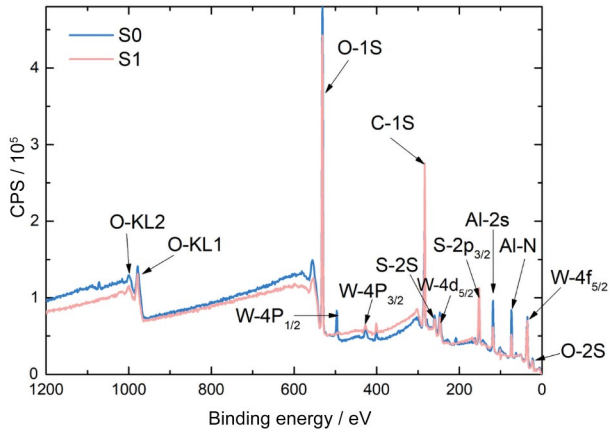


图3 中子辐照前后 WS<sub>2</sub> 纳米片 XPS 谱 (彩色见网络版)  
Fig. 3 XPS spectra images of the multilayer WS<sub>2</sub> nanosheets before and after neutron irradiation (color online)

## 2.4 光学特性

图 4 (a) 为多层 WS<sub>2</sub> 纳米片在中子辐照前后

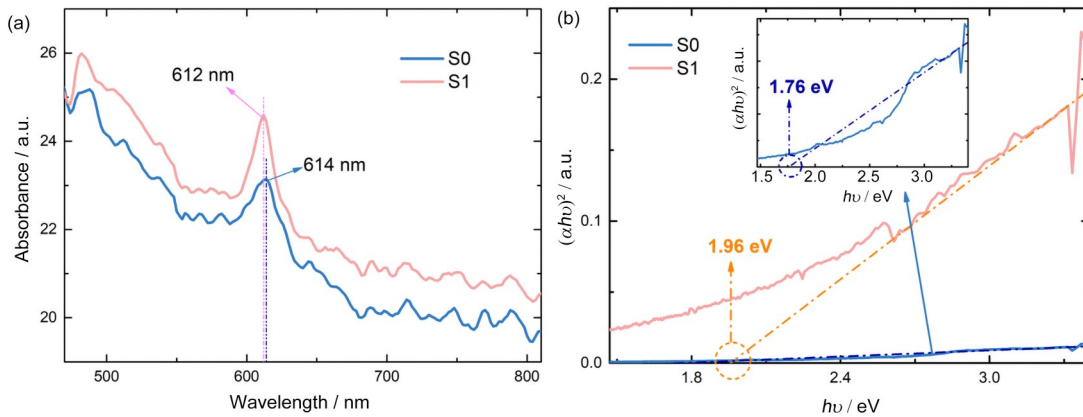


图4 中子辐照前后 WS<sub>2</sub> 纳米片吸收谱及光学带隙: (a) 吸收谱; (b) 光学带隙 (彩色见网络版)  
Fig. 4 Absorption spectra and optical band gaps of WS<sub>2</sub> nanosheets before and after neutron irradiation: (a) absorption spectra; (b) optical bandgap (color online)

Tauc 图法常被用于测定半导体材料的光学带隙。基于吸收光谱数据, 通过将  $(\alpha h\nu)^2$  与  $(h\nu)$  的关系曲线外推至  $h\nu$  轴, 确定了多层 WS<sub>2</sub> 纳米片的带隙值, 其中  $\alpha$  代表吸收系数<sup>[36]</sup>。Tauc 表达

的紫外-可见吸收光谱。在 450~845 nm 波段, 辐照后样品的平均光吸收率显著增强, 更接近具有强带隙吸收的直接带隙半导体特性, 这是由于中子辐照引入了空位、间隙原子、晶格畸变等晶格缺陷<sup>[14]</sup>, 这些缺陷充当光吸收中心, 增加了光子与材料的相互作用概率。在可见光波段, 吸光度随光子能量降低呈下降趋势; 此外, 在 522 nm 和 614 nm 附近检测到两个吸收峰, 分别对应 WS<sub>2</sub> 纳米片的 B (2.37 eV) 和 A (2.02 eV) 激子吸收峰, 源于布里渊区 K 点处自旋轨道分裂价带至导带的直接跃迁<sup>[33]</sup>。

中子辐照后, A 吸收峰强度增强、半高宽 (FWHM) 减小, 且峰位从 614 nm 蓝移至 612 nm, 主要原因包括: 中子辐照引发的晶格畸变产生内应力, 改变了 WS<sub>2</sub> 的键长与键角 (如 W-S 键缩短或键角畸变), 导致能带结构变化; 部分研究认为中子辐照可能导致均质样品发生相分离, 应力作用会增大价带顶与导带底之间的能量差 (带隙宽度), 使吸收峰蓝移 (吸收更高能量的光子)<sup>[22, 34]</sup>; 此外, 辐照可能通过缺陷复合或结构弛豫减少材料内的无序度, 消除部分非辐射复合中心, 使激子更倾向于通过辐射复合释放能量, 降低跃迁过程中的能量耗散, 从而收窄光谱峰宽; 同时, 缺陷释放的自由电子等载流子浓度增加, 会增强与光子的相互作用, 尤其在激子主导的吸收过程中, 载流子浓度提升可直接增强吸收峰强度<sup>[35]</sup>。

式<sup>[37]</sup> 见式 (1)。

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

式中:  $h\nu$  为光子能量, eV;  $E_g$  为光学带隙值, eV;  $A$  是常数。吸收峰表明本文采用的多层 WS<sub>2</sub> 纳米片

具有直接带隙特性，其中 $n$ 值为1/2。在间接允许跃迁中，价带与导带间的跃迁需通过光子和声子的共同作用实现；而直接跃迁则仅通过光子相互作用完成。

通过图4(b)所示的Tauc曲线评估了中子辐照前后多层WS<sub>2</sub>纳米片的光学带隙。曲线显示在较高光子能量区域呈现近似线性特征，而在较低光子能量区域由于存在直接光学跃迁而表现出指数特征。中子辐照后，多层WS<sub>2</sub>纳米片的光学带隙( $E_g$ )从1.76 eV拓宽至1.96 eV，与先前研究结果相符<sup>[38]</sup>。与AFM(层数18→4层)、Raman(面内晶格收缩)结果一致。在中子辐照过程中，带有能量的中子会与WS<sub>2</sub>纳米片中的原子相互作用。中子将能量传递给晶格原子，这种能量转移使晶格原子获得足够能量偏离其原始晶格位置，从而形成空位和间隙原子等点缺陷<sup>[13]</sup>，这些单独缺陷的聚集形成缺陷团簇，扰乱了原始WS<sub>2</sub>晶体结构的周期性，导致电子被缺陷散射和捕获。此外，中子辐照产生的能量转移会导致WS<sub>2</sub>纳米片中原子发生位移，从而引发晶格畸变。进而影响电子云的分布及电子的能态<sup>[9]</sup>。对于像WS<sub>2</sub>这类具有层状结构的材料，原子位移可能会破坏层间或层内的相互作用，这种破坏会阻碍电子在层间或层内的传输，并增大带隙( $E_g$ )。

### 3 结论

本研究通过多种综合表征手段系统探究了中子辐照对多层二硫化钨纳米片微观结构、形貌和光学特性的影响。研究表明，中子辐照通过高能碰撞引发WS<sub>2</sub>面内晶格收缩，导致W-S键距缩短，进而使拉曼光谱中 $E_{2g}^1(\Gamma)$ 、 $A_{1g}(\Gamma)$ 等特征模式强度减弱且发生蓝移；同时，辐照增加材料内部弗伦克尔缺陷积累，缓解间隙原子排斥导致的层间应力，不仅使纳米片从均匀三角形形貌转变为不规则形态，还导致层数从约18层减至4层，层间距从0.633 nm增至0.697 nm。此外，紫外-可见光谱显示，辐照后样品可见光吸收增强，A激子峰从614 nm蓝移至612 nm，缺陷诱导的晶格畸变使光学带隙从1.76 eV拓宽至1.96 eV。以上结果证实，中子辐照可通过调控WS<sub>2</sub>纳米片的微观结构与缺陷状态实现性能改性，为二维过渡金属硫族化合物在辐射环境下的器件设计与性能优化提供了实验依据与理论参考。

**作者贡献声明** 于晓飞负责试验样品的准备、辐照实验、表征测试及论文修改；宋红莲负责研究思路设计、实验数据的处理与分析、论文的撰写。所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

### 参考文献

- 1 Lan C Y, Li C, Ho J C, *et al.* 2D WS<sub>2</sub>: from vapor phase synthesis to device applications[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2021, 7(7): 2000688. DOI: 10.1002/aelm.202000688.
- 2 Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, *et al.* 2D transition metal dichalcogenides[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(8): 17033. DOI: 10.1038/natrevmats.2017.33.
- 3 Sebastian A, Pendurthi R, Choudhury T H, *et al.* Benchmarking monolayer MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> field-effect transistors[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 693. DOI: 10.1038/s41467-020-20732-w.
- 4 Felix J F, da Silva A F, da Silva S W, *et al.* A comprehensive study on the effects of gamma radiation on the physical properties of a two-dimensional WS<sub>2</sub> monolayer semiconductor[J]. *Nanoscale Horizons*, 2020, 5(2): 259-267. DOI: 10.1039/c9nh00414a.
- 5 Grillo A, Passacantando M, Zak A, *et al.* WS<sub>2</sub> nanotubes: electrical conduction and field emission under electron irradiation and mechanical stress[J]. *Small*, 2020, 16(35): 2002880. DOI: 10.1002/sml.202002880.
- 6 Song H L, Yu X F, Chen M, *et al.* Modification of WS<sub>2</sub> nanosheets with controllable layers *via* oxygen ion irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 439: 240-245. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.01.019.
- 7 Kim H C, Kim H, Lee J U, *et al.* Engineering optical and electronic properties of WS<sub>2</sub> by varying the number of layers[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(7): 6854-6860. DOI: 10.1021/acsnano.5b01727.
- 8 Yang J, Lee J U, Cheong H. Excitation energy dependence of Raman spectra of few-layer WS<sub>2</sub>[J]. *FlatChem*, 2017, 3: 64-70. DOI: 10.1016/j.flatc.2017.06.001.
- 9 Gutiérrez H R, Perea-López N, Elías A L, *et al.* Extraordinary room-temperature photoluminescence in triangular WS<sub>2</sub> monolayers[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(8): 3447-3454. DOI: 10.1021/nl3026357.
- 10 Ding Y, Zheng W, Lin Z G, *et al.* Raman tensor of

- layered WS<sub>2</sub>[J]. *Science China Materials*, 2020, **63**(9): 1848-1854. DOI: 10.1007/s40843-020-1321-4.
- 11 Berkdemir A, Gutiérrez H R, Botello-Méndez A R, *et al.* Identification of individual and few layers of WS<sub>2</sub> using Raman Spectroscopy[J]. *Scientific Reports*, 2013, **3**: 1755. DOI: 10.1038/srep01755.
- 12 Dresselhaus M S, Kalish R. Implantation-induced modifications to graphite-related materials[M]//*Ion Implantation in Diamond, Graphite and Related Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1992: 115-128. DOI: 10.1007/978-3-642-77171-2\_7.
- 13 Rychlewski J. On Hooke's law[J]. *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*, 1984, **48**(3): 303-314. DOI: 10.1016/0021-8928(84)90137-0.
- 14 Nesheva D. Electron and neutron beam irradiation effects in homogeneous and nanostructured oxides[J]. *ACS Omega*, 2023, **8**(14): 12603-12612.
- 15 Broeders C H M, Konobeyev A Y. Defect production efficiency in metals under neutron irradiation[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, **328**(2/3): 197-214. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2004.05.002.
- 16 Wang P F, Huang L, Zhu W, *et al.* Raman scattering of neutron irradiated 6H-SiC[J]. *Solid State Communications*, 2012, **152**(10): 887-890. DOI: 10.1016/j.ssc.2012.02.010.
- 17 Hashimoto N, Wada E, Oka H. Effect of stacking fault energy on irradiation damage in reduced activation high entropy alloys[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2022, **566**: 153767. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2022.153767.
- 18 Heald P T, Speight M V. Point defect behaviour in irradiated materials[J]. *Acta Metallurgica*, 1975, **23**(11): 1389-1399. DOI: 10.1016/0001-6160(75)90148-0.
- 19 De Rossi F, Taheri B, Bonomo M, *et al.* Neutron irradiated perovskite films and solar cells on PET substrates[J]. *Nano Energy*, 2022, **93**: 106879. DOI: 10.1016/j.nanoen.2021.106879.
- 20 Abromeit C. Aspects of simulation of neutron damage by ion irradiation[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1994, **216**: 78-96. DOI: 10.1016/0022-3115(94)90008-6.
- 21 Nesheva D, Fogarassy Z, Fabian M, *et al.* Influence of fast neutron irradiation on the phase composition and optical properties of homogeneous SiO<sub>x</sub> and composite Si - SiO<sub>x</sub> thin films[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, **56**(4): 3197-3209. DOI: 10.1007/s10853-020-05338-3.
- 22 Snyder W S, Neufeld J. Disorder of solids by neutron radiation[J]. *Physical Review*, 1955, **97**(6): 1636-1646. DOI: 10.1103/physrev.97.1636.
- 23 Krause M, Mücklich A, Zak A, *et al.* High resolution TEM study of WS<sub>2</sub> nanotubes[J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2011, **248**(11): 2716-2719. DOI: 10.1002/pssb.201100076.
- 24 Kinchin G H, Pease R S. The displacement of atoms in solids by radiation[J]. *Reports on Progress in Physics*, 1955, **18**(1): 1-51. DOI: 10.1088/0034-4885/18/1/301.
- 25 Sweedler A R, Cox D E, Moehlecke S. Neutron irradiation of superconducting compounds[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1978, **72**(1/2): 50-69. DOI: 10.1016/0022-3115(78)90388-4.
- 26 Ivanov S A, Stash A I. Influence of neutron irradiation on the characteristics of phase transitions in multifunctional materials with a perovskite structure (a review) [J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, **65**(12): 1789-1819. DOI: 10.1134/s0036023620120049.
- 27 Azevedo C R F. A review on neutron-irradiation-induced hardening of metallic components[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2011, **18**(8): 1921-1942. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2011.06.008.
- 28 Morgan D J. Core-level spectra of powdered tungsten disulfide, WS<sub>2</sub>[J]. *Surface Science Spectra*, 2018, **25**: 014002. DOI: 10.1116/1.5030093.
- 29 Scarfiello R, Mazzotta E, Altamura D, *et al.* An insight into chemistry and structure of colloidal 2D-WS<sub>2</sub> nanoflakes: combined XPS and XRD study[J]. *Nanomaterials*, 2021, **11**(8): 1969. DOI: 10.3390/nano11081969.
- 30 Minezaki T, Krüger P, Annanouch F E, *et al.* Hydrogen sensing mechanism of WS<sub>2</sub> gas sensors analyzed with DFT and NAP-XPS[J]. *Sensors*, 2023, **23**(10): 4623. DOI: 10.3390/s23104623.
- 31 Kudriavtsev Y, Asomoza R. Collision cascade temperature [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2008, **266**(16): 3540-3544. DOI: 10.1016/j.nimb.2008.05.125.
- 32 Rabalais J W. Direct recoil spectrometry[J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 1988, **14**(4): 319-376. DOI: 10.1080/10408438808242607.
- 33 Beal A R, Knights J C, Liang W Y. Transmission spectra of some transition metal dichalcogenides. II. Group VIA: trigonal prismatic coordination[J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1972, **5**(24): 3540. DOI: 10.1088/0022-3719/5/24/016.

- 
- 34 Liebau F. Structural chemistry of silicates: structure, bonding, and classification[M]. Berlin: Springer\_Verlag, 1985.
- 35 Singh S, Prasher S. The optical, chemical and spectral response of gamma-irradiated Lexan polymeric track recorder[J]. Radiation Measurements, 2005, **40**(1): 50-54. DOI: 10.1016/j.radmeas.2004.11.005.
- 36 Kumar V, Sonkawade R G, Chakarvarti S K, *et al.* Study of optical, structural and chemical properties of neutron irradiated PADC film[J]. Vacuum, 2011, **86**(3): 275-279. DOI: 10.1016/j.vacuum.2011.07.001.
- 37 Patel S L, Chander S, Purohit A, *et al.* Influence of NH<sub>4</sub>Cl treatment on physical properties of CdTe thin films for absorber layer applications[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2018, **123**: 216-222. DOI: 10.1016/j.jpcs.2018.07.021.
- 38 Klein J, Kampermann L, Mockenhaupt B, *et al.* Limitations of the tauc plot method[J]. Advanced Functional Materials, 2023, **33**(47): 2304523. DOI: 10.1002/adfm.202304523.