

中子深度剖面分析技术现状及发展趋势

赵梁 肖才锦 姚永刚 王平生 金象春

(中国原子能科学研究院 核物理所 北京 102413)

摘要 中子深度剖面分析(Neutron Depth Profiling, NDP)因其高灵敏度、非破坏性的特点在测量元素深度分布中占有独特的优势。首先对NDP技术原理和数据处理方法进行介绍,随后对世界上几处NDP装置的设备以及相关参数进行比较,介绍了NDP技术升级方向。由于NDP技术对⁶Li高度敏感以及非破坏性的特点使其可以对锂电池进行原位测量,所以该技术特别适用于锂离子电池的相关研究中。本文对NDP在锂电池研究中的应用进行重点说明,并对其在高温合金、半导体材料及核材料中的应用进行介绍。

关键词 中子深度剖面分析, 锂电池, 核材料, 半导体, 高温合金

中图分类号 O571.42[†]1

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.070001

Current status and development trends of neutron depth profiling

ZHAO Liang XIAO Caijin YAO Yonggang WANG Pingsheng JIN Xiangchun

(Department of Nuclear Physics, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract Neutron depth profiling (NDP) offers unique advantages in the measurement of element depth distributions, characterized by its high sensitivity and non-destructive nature. This article presents an overview of the principles and data processing methods employed in NDP technology, followed by a comprehensive comparison of various NDP devices and their corresponding parameters on a global scale. Furthermore, potential avenues for upgrades of NDP devices are explored. Given the remarkable sensitivity and non-destructive attributes of NDP technology in detecting ⁶Li, it proves particularly well-suited for *in-situ* measurements in lithium batteries, rendering it an invaluable tool for research in this field. The article underscores the application of NDP in lithium battery research whilst its utilization in high-temperature alloys, semiconductor materials, and nuclear materials is introduced as well.

Key words Neutron depth profiling, Lithium battery, Nuclear materials, Semiconductor materials, High-temperature alloys

由于中子呈电中性,可直接与原子核发生反应而不会受到库仑力的影响,这种性质使得中子对于同位素有着较强的敏感性。因此,中子具备分辨较轻元素以及精确地区分它们的同位素的能力^[1]。1972年,Ziegler等^[2]在进行半导体器件中硼杂质浓

度的测量时首次提出一种针对同位素特异性的近表面无损表征技术,可用于测量一些轻元素浓度随深度变化的分布,这种技术后来被称作中子深度剖面分析(Neutron Depth Profiling, NDP)。NDP能对几乎任何凝聚态材料的表面几微米进行非破坏性的测

财政部稳定支持研究经费(No.BJ22003001)资助

第一作者: 赵梁, 男, 1999年出生, 2021年毕业于南京航空航天大学, 现为硕士研究生, 研究领域为中子深度剖面分析技术

通信作者: 肖才锦, E-mail: cjshaw@ciae.ac.cn

收稿日期: 2023-01-09, 修回日期: 2023-03-19

Supported by Continuous-Support Basic Scientific Research Project (No.BJ22003001)

First author: ZHAO Liang, male, born in 1999, graduated from Nanjing University of Aeronautics and Astronautics in 2021, master student, focusing on neutron depth profiling

Corresponding author: XIAO Caijin, E-mail: cjshaw@ciae.ac.cn

Received date: 2023-01-09, revised date: 2023-03-19

量,当时其深度分辨率可达 ± 20 nm,浓度分辨率约为 3×10^{-6} mg \cdot dm $^{-3}$ 。Biersack等^[3-4]将中子深度剖面技术进行了提升。目前,中子深度剖面技术能够测量样品近表面5~50 μ m的深度,分辨率可达5 nm^[5]。

中子深度剖面技术被广泛应用到半导体、合金材料、薄膜分析、锂电池以及核材料中。1992年,Soni等^[6]通过二次离子质谱和中子深度剖面技术测量氧化二元铝锂合金中锂的分布;Ziegler等^[2]首次将中子深度剖面技术应用于确定离子注入硼在硅中的分布;Lamaze等^[7]首次在电致变色多层膜中利用中子深度剖面技术观测锂的输运,并进一步探究两种薄膜电池材料的特性,利用中子深度剖面技术同时测定了锂和氮在氮化磷锂(LiPON)中的分布;在2011年,Oudenhoven等^[8]首次证明了NDP技术可以在所有固态薄膜电池中原位测量锂的深度分布,以监测电池充放电过程中锂的变化。此外,NDP技术在测量纳米级薄膜厚度方面也具有重要作用^[9]。本文说明了中子深度剖面分析技术的原理,介绍世界上部分NDP装置,最后对NDP的应用进行举例说明并对NDP技术的发展前景进行展望。

1 原理及方法

中子深度剖面分析是基于He、Li、Be、B等元素(各有一种同位素)俘获热中子后以大的截面发生(n,p)或(n, α)反应。出射粒子(p或 α),具有特定的动能,可用于相应元(核)素的鉴定和定量测定,从反应发生的位置到样品表面的能损则是该位置(深度)的量度^[10]。

对于粒子深度与能损之间的关系我们可以用式(1)来表示:

$$x = \int_{E(x)}^{E_0} dE/S(E) \quad (1)$$

式中: x 代表粒子穿过样品材料的路径长度; E_0 是粒子的初始能量; $E(x)$ 是探测到的粒子能量; $S(E)$ 代表材料的阻止本领。样品材料的阻止本领主要取决于其电荷密度,与外界环境等因素无关,各种元素的组织本领数据已有文献报道^[11-12]。对于混合材料的阻止本领等于各部分所占的体积份额乘以其相应的阻止本领。可用式(2)进行计算:

$$S_i = \sum_{i=1}^n v_i \cdot S_i \quad (2)$$

式中: S 代表阻止本领; v 代表体积份额; i 表示混合材料中不同组分。

依据以上原理,以中子与 ${}^6\text{Li}$ 反应为例进行解谱工作时,通过模拟软件(The Stopping and Range of Ions in Matter, SRIM)得到初始能量为2 727 keV(2 055 keV)的 ${}^3\text{H}$ (α 粒子)粒子在样品中穿过一定深度后的能量分布。对这些能量分布进行拟合,根据拟合后的曲线得到峰值能量。通过改变模拟中的样品深度参数可以得到几组深度-能量相对应的数据。将这些数据进行拟合,可以得到深度-能量关系曲线(图1)。接下来对计数-浓度进行刻度,在样品测量时会对一个已知浓度分布的标准物质进行同时照射,由于照射情况相同,所以样品中元素的浓度与已知的标准物质浓度存在比值关系,如(以含 ${}^{10}\text{B}$ 的标准物质为例)式(3)。得到目标元素的面浓度后,将其与道址数对应的厚度相比,即可得到在一定体积内的 ${}^6\text{Li}$ 的体浓度。结合上述的深度-能量刻度就可以将NDP测量能谱转化为目标元素的浓度-深度分布谱。在此过程中需要考虑本底、样品、深度校准以及能量校准过程中带来的不确定度的影响。

$$D_{\text{Li}} = \frac{D_{10\text{B}} \times \sigma_{10\text{B}}}{A_{6\text{Li}} \times C_{10\text{B}} \times \sigma_{6\text{Li}}} \times C_{6\text{Li}} \quad (3)$$

式中: D 为某一层元素浓度,atoms \cdot cm $^{-2}$; C 为计数率,counts \cdot s $^{-1}$; A 为 ${}^6\text{Li}$ 的丰度; σ 为中子俘获截面,cm 2 。

表1 中子深度剖面技术在探测不同核素时发生的中子俘获反应^[12]
Table 1 Neutron capture reactions occurring in the detection of different elements by neutron depth profiling^[12]

核素 Element	丰度 Abundance / %	生成粒子能量 Particle energy / keV	反应截面 Cross section / b
${}^3\text{He}$	0.000 14	p (572) + ${}^3\text{H}$ (191)	5 333
${}^6\text{Li}$	7.5	${}^3\text{H}$ (2 727) + ${}^4\text{He}$ (2 055)	940
${}^7\text{Be}$	Radioactive	p (1 438) + ${}^7\text{Li}$ (207)	48 000
${}^{10}\text{B}$	19.9	${}^4\text{He}$ (1 472) + ${}^7\text{Li}$ (840) + y [93.7%] ${}^4\text{He}$ (1 777) + ${}^7\text{Li}$ (1 013) [6.3%]	3 837
${}^{14}\text{N}$	99.6	${}^{14}\text{C}$ (42) + p (584)	1.83
${}^{17}\text{O}$	0.038	${}^{14}\text{C}$ (404) + ${}^4\text{He}$ (1 413)	0.24
${}^{22}\text{Na}$	Radioactive	${}^{22}\text{Ne}$ (103) + p (2 247)	31 000
${}^{33}\text{S}$	0.75	${}^{30}\text{Si}$ (411) + ${}^4\text{He}$ (3 081)	0.19
${}^{35}\text{Cl}$	75.8	${}^{35}\text{S}$ (17) + p (598)	0.49
${}^{40}\text{K}$	0.012	${}^{40}\text{Ar}$ (56) + p (2 231)	4.4

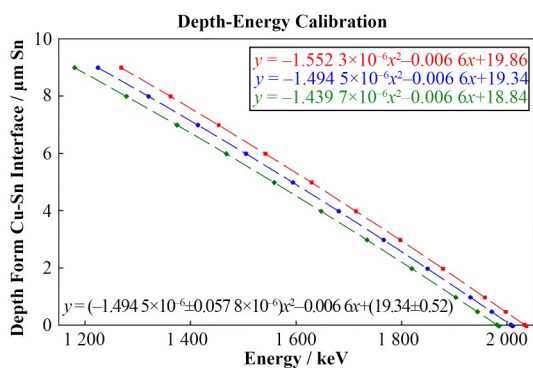


图1 能量-深度刻度曲线^[14]
Fig.1 Depth-energy calibration curve^[14]

在将NDP测量得到的能谱转化为浓度-深度谱的过程中也可以使用反演方法。在利用多道分析器

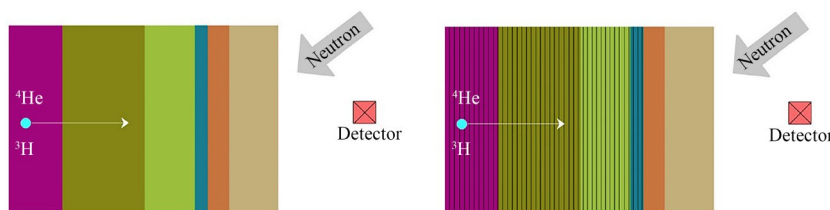


图2 将样品中含有锂的部分进行分层^[17]
Fig.2 Delamination of the Lithium-containing portion of a sample^[17]

目前发展出了多种反演方法,如迭代法^[15-16,18]、正则化方法、最小二乘法、神经网络方法等。Hossny等^[19]建立人工神经网络根据NDP测量能谱来预测元素的含量分布。Albarqi等^[20]使用人工神经网络得到了SRM2137中硼的分布,结果与标准样品的实际深度剖面相吻合。Danilov等^[17]利用蒙特卡罗模型结合SRIM/TRIM软件成功将NDP能谱转化为锂浓度分布剖面。

此外,由于存在探测器死时间、入射探测器的粒子角度、降低本底等问题,还需引入一些修正因子加以校正,Lyons等进行了详细说明^[14]。

由于是测量元素浓度随深度的分布,所以对于NDP技术来说空间分辨率是一个重要指标。NDP能谱的空间分辨率依赖于^[10]:1)探测器系统的能量分辨;2)带电粒子在样品内的小角度散射(低能拖尾);3)带电粒子的能量歧离;4)探测器的接收角。其中,本底一直是能谱中不能忽略的问题,浓度、深度分辨率都对本底十分敏感,尤其是在低能部分一些噪声信号对于目标元素信号产生了极大的干扰。所以,降低本底是应该着重考虑的一件事情。通常来说,中子的散射和吸收,核反应产生的 γ 、 β 粒子,样品组成、厚度以及基底材料等都会对本底造成较大的影响。对于中子的散射和吸收,有几种方法来

对NDP能谱进行测量时,假设测量到的粒子能量分布在 N 个道内,同时将样品中含有待测元素的部分进行分层,如图2所示,分为 M 层。将每层中通过核反应产生的粒子看作一个强度为 S 的单能粒子源,其强度与待测元素的含量、中子注量率和反应截面成正比,在测量系统和参数不变时,该强度的分布就是目标元素的浓度分布^[15-18]。

假设第 j 层的一个粒子在测量系统的第 i 道产生计数的概率为 $P(C_i|S_j)$,记为 P_{ij} 。 P_{ij} 构成 $N \times M$ 的响应矩阵 P 。设第 i 道的总计数为 C_i ,则有:

$$C_i = \sum_{j=1}^M P_{ij} S_j \quad (4)$$

可以用矩阵形式 $C=PS$ 表示,通过响应矩阵 P 和NDP测量到的能谱 C 即可反演得到粒子源强度分布 S ,也就是目标元素的浓度分布。

降低其影响。第一、提高中子束准直效果;第二、保证中子束流的纯净,可在束流管道中增加薄铝窗等材料;对于反应产生的高能 γ 、 β 粒子,选择合适的探测器,使其耗尽层厚度与目标元素在探测器中的阻止深度相匹配可达到较好的降低本底的效果。此外,Werner等^[21]通过改变真空腔室铅屏蔽厚度,也观察到明显的本底下降。若样品足够薄,使得反应产生的粒子与其反冲核可从样品的两个表面相反方向发射,可设置两组探测器分别对这两种粒子进行计数,通过探测器的符合可以降低本底带来的干扰^[22]。

2 中子深度剖面分析装置

由于中子深度剖面分析在材料、能源等方面具有广泛的用途^[23-30],这项技术也被越来越多的人关注。目前,世界上有数十台NDP装置,大部分集中在美国以及欧洲国家,如美国国家标准技术研究所(National Institute of Standards and Technology, NIST)以及荷兰代尔夫特(Delft)、德国海因茨-迈尔-莱布尼茨试验中子源(Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz, FRM II)中的NDP装置。

中国原子能科学研究院依托中国先进研究堆(China Advanced Research Reactor, CARR)冷中子束建立了一套中子深度剖面分析系统^[26,31]。CARR

堆的最高功率可达 60 MW, 满功率运行时冷中子束流可达 $10^9 \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 。中子束斑大小有 1.0 cm、1.5 cm、2.0 cm 三种选择。其装置及相关参数如图 3 和表 2 所示, 图 3(a) 中 1 为真空靶室; 2 为探测器支

架; 3 为样品控制器; 4 为铝窗; 5 为分子泵; 6 为机械泵。探测器采用奥泰克公司的离子注入型探测器, 耗尽层厚度为 300 μm , 测量 ^{241}Am 的 5.486 MeV 的 α 粒子的半高宽为 13.6 keV。

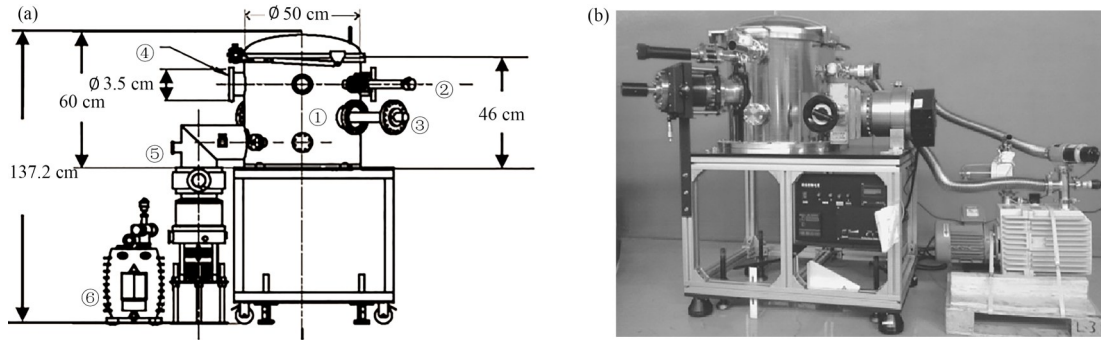


图 3 CARR 堆中 NDP 装置结构示意图(a)和装置照片(b)^[26,31]
Fig.3 Structural diagram of NDP device (a) and snapshot of NDP setup (b) in CARR^[26,31]

表 2 CARR 堆中 NDP 装置参数^[26,31]
Table 2 Parameters of NDP device in CARR^[26,31]

系统构成 System constitution	参数值 Parameter values
靶室材料 Target chamber material	304 不锈钢 304 stainless steel
靶室尺寸 Target chamber size / cm^2	$\text{Ø}50\times 60$
真空度 Vacuum degree / Pa	3.4×10^{-5}
样品数量 Number of samples	6
样品表面与中子束角度 Angle between sample surface and neutron beam / ($^\circ$)	45
中子束斑 Neutron beam spot / cm	$\text{Ø}1.0$
样品与探测器距离 Distance between sample and detector / cm	10~17

2015 年, 在中国工程物理研究院绵阳研究堆^[32] (China Mianyang Research Reactor, CMRR) 建立了一套 NDP 装置。装置位于 CMRR 的冷中子束口, 中子通量约为 $2.1\times 10^8 \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

1983 年, 美国国家标准技术研究所(NIST)建立了第一座 NDP 装置。目前其冷中子注量率可达到 $1.2\times 10^{10} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, 带电粒子探测器的转动的最小角

度为 10° , 可通过电子设备同时操作 4 个探测器。NIST 计划在未来对冷中子 NDP 系统增加探测器冷却以及对样品表面的溅射清洗功能, 冷却探测器可使探测器的分辨率提高至少 10%, 通过低能离子束对靶室中的样品表面进行溅射清洗, 能够获得样品更深处信息。装置及真空腔室内部的结构如图 4 所示^[33]。

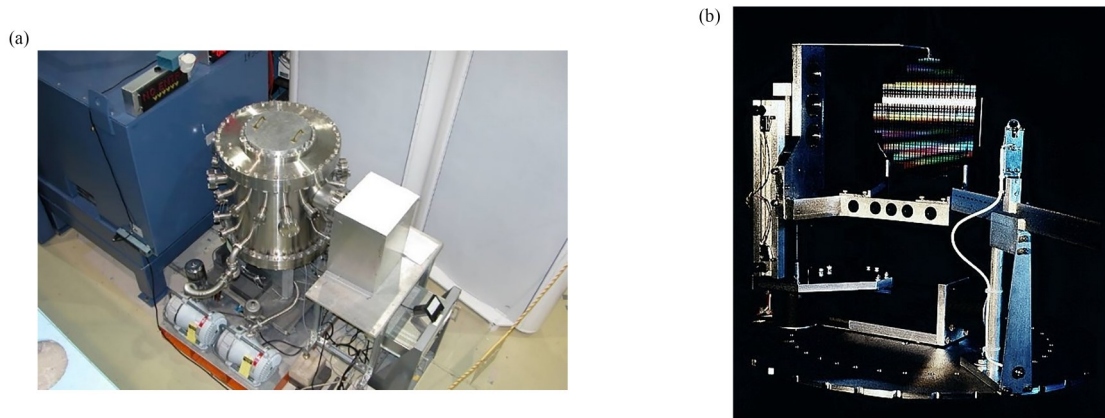


图 4 NIST-NDP 装置实物图(a)和装置腔室内部(b)^[13]
Fig.4 NIST-NDP device (a) and internal chamber components (b)^[13]

2018年德国的 Heinz Maier-Leibnitz Zentrum 中子研究中心在 FRM II 反应堆上建立了 NDP 系统^[34-35]。拥有两套中子束流,对于较大样品束流大小为 20 mm×30 mm,中子束流通量约为 $10^8 \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 。对于小样品,通过 1.1 m 的中子导管中子束大小为 11 mm×16 mm,束流强度约为 $3\times 10^9 \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$,使用聚焦技术可将其增加到 $2.7\times 10^{10} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 。系统包括两个可旋转的硅探测器,对于 α 粒子的能量分辨率可达 11 keV,如图 5 所示。

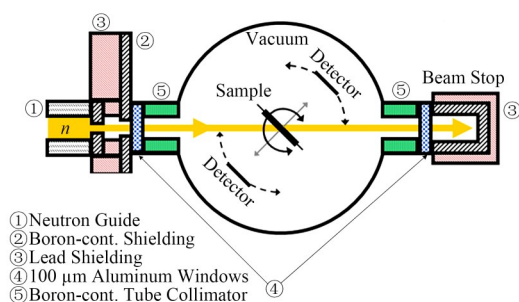


图5 FMR II-NDP装置示意图^[34]
Fig.5 Schematic of FMR II-NDP device^[34]

表 3 列出了如今具有代表性的反应堆中 NDP 装置参数对比,其中束流强度是十分重要的参数。以测量锂电池为例,束流强度的大小直接决定了能否对锂离子的输运过程实现高时间分辨的原位测量。

表3 NDP系统参数对比^[31-38]
Table 3 Comparison of parameters of NDP system^[31-38]

	束流强度 Neutron flux / $\text{n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	束斑 Beam spot / mm^2
JRR-3 (Japan)	1.8×10^8	20×20
NIST (U.S.)	1.2×10^{10}	10×10
FMR II (Germany)	10^8 3×10^9	20×30 11×16
CARR (China)	10^9	10×10
CMRR (China)	2.1×10^8	40×40
Ohio State Univ (U.S.)	8.6×10^6	30×30
HANARO (Korea)	1.84×10^8	20×20

利用 NDP 技术得到目标元素浓度的三维分布是未来发展的重点方向。He 等^[39]将传统的 NDP 与二维针孔扫描相结合实现三维的 NDP 锂分布。通过对锂浓度二维图像的叠加构建 $7 \text{ mm}\times 7 \text{ mm}\times 17.5 \mu\text{m}$ 体积内的锂的三维浓度分布。

Tomandl 等^[40]实现了探测薄膜材料中 Li 元素平面分布的情况。原理为:通过冷中子与 ^6Li 同位素发生核反应,反应生成的 ^4He 与 ^3H 粒子向相反方向发射出去。利用两套位置敏感探测器(像素探测器, 256×256 像素,每个像素尺寸为 $55 \mu\text{m}\times 55 \mu\text{m}$),分别

测量两种出射粒子,通过探测器收集到的两种出射粒子的位置信息即可推断出核反应在样品中发生的具体位置(即锂在薄膜中的二维分布),装置和实验结果如图 6、7 所示。理论上影响该方法横向分辨率的因素主要有三点:1)粒子打在像素探测器上的位置的不确定性;2)实验装置探测器-样品-探测器结构中几何参数的误差;3)出射粒子在穿行过程中路径发生的偏转。通过 SRIM 模拟出射粒子偏转路径,也可通过减小样品的体积来减少粒子路径偏转带来的影响。利用蒙特卡罗程序模拟探测器与样品几何参数带来的影响,只考虑两探测器测量到的正常出射的符合粒子,以降低有效计数率为代价提升了重建图像的质量。实验首先测量了已知微观结构的富 ^6Li 样品,所得分辨率约为 $130 \mu\text{m}$ 。随后测试了该方法测量二维浓度分布的能力,测量了来自 IRMM (Institute for Reference Materials Measurements) 的 Geel 样品,该样品由均匀的 LiF 层组成,厚度为 $30 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$,沉积在 $1.5 \mu\text{m}$ 的铝箔上,样品的直径为 30 mm。实验测量的 ^6Li 的分布如图 7 所示。这种方法对于样品有一定的要求。第一,样品需足够薄,必须使得两种出射粒子均能从样品中发射出来并被探测器接收到,一般来说样品仅有几微米厚;第二,对于 ^{10}B 等元素,由于其生成的粒子较重动能较低,所以粒子的路径偏转更为明显,使得横向分辨率下降。

Werner 等^[21]提出 N4DP 装置的概念,通过双面硅条探测器 (Double-sided Silicon Strip Detectors, DSSD) 可以提供有关元素分布的空间信息。并且正在为硅微条探测器开发一种数据读取芯片,其基于 ECP5-UM 现场可编程门阵列 (Field-Programmable Gate Array, FPGA),完全集成到 TRB (Trigger and Readout Board) 框架中。此外,还有望将 N4DP 系统与瞬发 γ 中子活化分析 (Prompt Gamma Neutron Activation Analysis, PGNA) 仪器结合起来,同时具备对样品进行多元素分析的能力。

3 中子深度剖面分析技术应用

3.1 NDP 在锂电池中应用

由于具有高能量密度,锂离子电池是便携式移动电池的最佳选择。但目前锂离子电池仍面临一些挑战,如阳极材料的选择、电解质材料的选择等。此外锂枝晶的存在对锂离子电池的可循环性和安全性带来了极大的考验。当锂枝晶穿过电解质后,会引起内部短路,从而可能导致快速地自发放电和随之而来的安全问题。因此,弄清锂枝晶形成的机理和

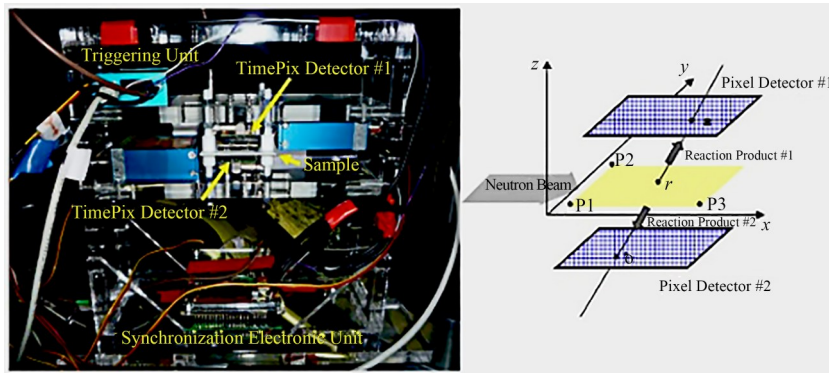


图6 探测器装置结构图和原理图^[40]
Fig.6 Structural and principle diagram of the detector^[40]

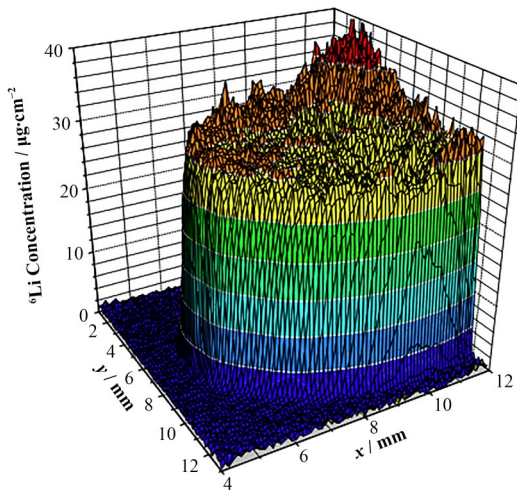


图7 样品中⁶Li的分布^[40]
Fig.7 Distribution of ⁶Li in samples^[40]

过程,抑制锂枝晶的出现和生长是当下急需解决的问题。由于NDP技术具有分析近表面元素浓度的能力,以及中子与⁶Li较为可观的反应截面。使得NDP成为动态观测锂离子电池充放电循环过程中锂元素分布的重要手段,对研究锂枝晶形成机理提供了帮助。

由于石墨电极的能量密度有限($375 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),因此寻找能量密度更大的阳极材料是锂离子电池的发展方向之一。而对于高能量密度的电极材料,其锂化的过程通常伴随着相变的发生,体积膨胀可高达300%^[41-44],从而导致电极的形变,影响电池的使用。所以,高能量密度的电极材料应首先考虑其电化学循环过程中的稳定性。

Liu等^[45]研究了Sn电极在锂离子电池中应用的可能性,首次利用NDP技术实时无损地检测锂化过程中电极膨胀的现象,测量原理如图8所示。实验研究了锂离子在电池内的传输过程,并且观察到了锂在Sn电极上富集的现象。结果表明,在电极和电解质边缘发生的膨胀可能与 Li_2O 的形成有关,并且

在锂化过程中存在⁶Li优先向Sn电极运动的现象,进而出现⁶Li在电极表面的富集,即锂枝晶的形成。

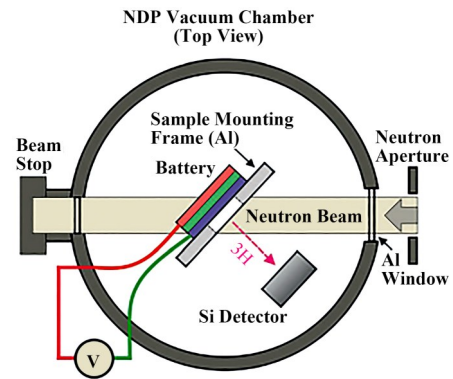


图8 NDP测量装置结构图^[45]
Fig.8 Setup of NDP measuring device^[45]

Liu等^[41]对铝金属(能量密度 $993 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)作为锂离子电池阳极材料的可行性进行了研究。实验利用NDP技术首先测量了在充放电过程中铝箔内的锂离子输运过程,计算了在锂化过程中锂离子的损失,观察到Al表面形成的LiAl突起,并给出了锂离子在Al中的扩散常数 $4.7(\pm 2) \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。通过在阳极上镀上一层铝箔也可以提高锂离子电池的能量密度。随后实验人员将锂离子电池中的Sn电极上镀Al作为集流体,首次论证了铝箔作为阳极集流体的可行性^[42]。实验结果表明:铝集流体的存在并不影响Sn电极中的锂化以及脱锂的过程,并且对于Sn金属来说其锂化电压大于0.3 V使得在Sn电极发生锂化的过程中也保证了铝集流体不会被锂化。

Wetjen以及Moyassari^[43-44]等对硅-石墨(SiG)电极进行研究,通过NDP技术测量SiG电极中锂的分布情况。结果表明在电极中发生了不可逆的锂的富集现象,并且增加硅的含量会促进固态电解质界面(Solid Electrolyte Interface, SEI)的形成。

Zhang等^[46]研究了限制锂离子电池电极的放电速度的因素,如图9所示。结果表明:在电极中加入

炭黑(carbon black)能够提高电极的电子导电性,此外电极的多孔结构也限制了电荷的传输速度。通过合适的充电方式也可以降低锂离子电池的内阻,从而提高电池的容量和效率。

对于外部条件的影响也有相关的实验研究。Nagpure等^[47]分析了压力对于NDP测量锂电池的测量精度的影响。Tan等^[48]利用NDP技术说明了 γ 射线照射对于锂离子电池性能的影响。

由于电解液体系的固有属性,在充放电循环中不断损耗,循环寿命受到极大影响。此外,电解液体系的易燃性使其具有较大的安全隐患。所以,基于固态电解质的锂离子电池是未来的发展趋势。

Tomandl等^[49]利用NDP观察锂在全固态锂离子电池中的扩散过程,研究锂在锂离子电池中的横向扩散是否均匀,装置组成如图10所示。实验观察到了锂离子在电极间的大规模转移过程,并且结果表明锂离子在电池中的横向分布高度不均匀,主要集中在样品中心的区域。这种不均匀性可能与电池的结构缺陷或电极/电解质界面结构的变化有关,对此

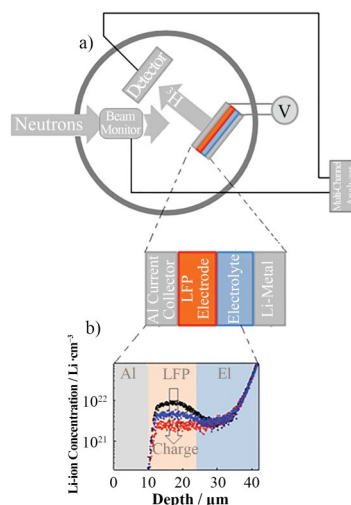


图9 NDP测量装置、电池结构以及测量得到的深度分布^[46]

Fig.9 NDP measuring device, battery structure and measured depth distribution^[46]

现象研究人员提出锂离子在电池的运输过程中存在特定的路径的假设。

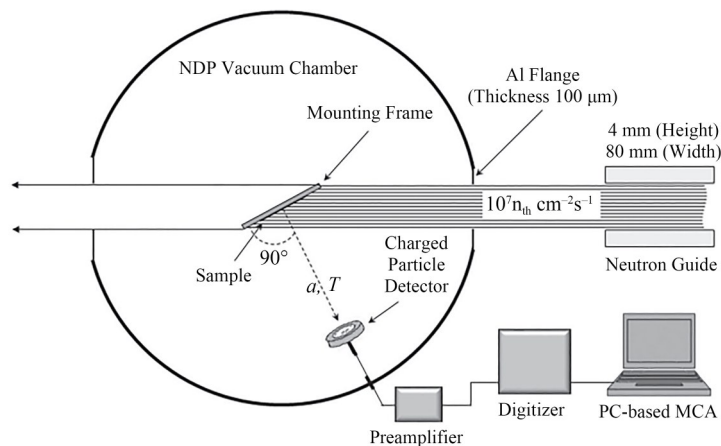


图10 NDP测量原理示意图^[49]

Fig.10 Principle diagram of the NDP measurement with a single solid-state detector^[49]

Han等^[50]提出高的电导率可能对锂枝晶的形成起到促进作用。实验对三种具有代表性的固态电解质进NDP测量,追踪在充放电循环过程中锂离子的浓度变化。开始时,电荷的增加与锂浓度的累积有很好的相关性。在一定时间后,两个电池测得的曲线都发生了偏移,即锂迁移的数量小于电荷的累积量,表明在某处形成了锂枝晶。实验结果表明,锂枝晶直接生长在 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 电解质晶体和 Li_3PS_4 电解质晶体中。这与传统认为的锂枝晶从负极生长至正极从而导致内部短路不同。本文提出,材料的高电导率是形成这些枝晶的关键原因。在全固态电池中,电子电导率是衡量材料性能的一个重要指标。

由于具有高的剪切模量,对抑制锂枝晶的形成

和生长有一定的帮助,石榴石基固态电解质被认为有较大的发展空间。

Ping等^[51]阐明对称电池中可逆的短路行为,利用NDP监测“锂/石榴石/锂”电池中锂离子的输运和分布,图11显示了电池中电流和电压的分布以及NDP的测量结果。在前几次循环中,电池表现出了良好的镀/脱锂的可逆性。当电流密度增加后,NDP曲线明显偏离电荷曲线,并且电压下降后几乎没有变化。表明即使电压降低,Li也没有发生循环,出现短路现象。作者提出可逆短路理论,在对称电池中高电流密度下,锂倾向于在电镀剥离过程中不均匀地沉积在石榴石的表面和内部。随着石榴石表面的不均匀锂的不断沉积,使得锂金属电极和石榴石之

间形成点接触,从而提高了局部电流密度导致短路通路更快生长。在短路形成之后,通过降低电流密度或卸下电池,富锂相中形成的短路通路部分因缺少阳离子而局部发生反应,将锂重新分配到石榴石中^[52]。这会减轻或消除短路现象。对称电池的电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy,

EIS)测量也证实了电阻可以缓慢恢复,短路现象不是永久的。在全电池中,由于正极材料和Li发生了反应,阻止了锂枝晶的再分布,这种可逆短路效果不明显。结果表明,提高电解质中离子电导率和电子电导率之间的差值,有利于抑制可逆短路现象。

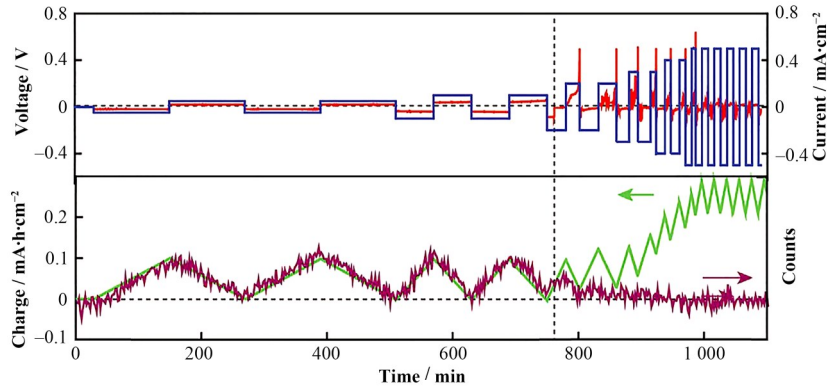


图 11 不同电流密度下的电压/电流曲线、电镀剥离过程中 NDP 测量值和电荷曲线^[51]
Fig.11 Voltage-current curves at various current densities, NDP measurement values during the electroplating-stripping processes, and charge curves^[51]

Krauskopf等^[53]指出,石榴石表面的微观结构以及均匀度是影响锂沉积的一个重要因素,并且在锂枝晶根部的局部电流密度比整体的平均值高出约一个数量级,从而导致了更快的沉积速率。根据 Han等^[50]的研究,石榴石基固态电解质(Garnet-based Solid State Electrolyte, GSSE)的高电导率对锂枝晶的形成起着促进作用,因此降低 GSSE 的电导率是一种可行的抑制锂枝晶的方法。Hu等^[54]利用原位

中子深度剖面技术研究电极/电解质界面附近的锂电镀/剥离过程。结果表明,GSSE与电极的不良接触会在电极一侧形成不可逆的锂的沉积层。相比之下,良好的接触界面有效的提高了电池的可循环性。并利用 NDP 技术研究 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 电解质中枝晶形成的机制,实验表明,锂沉积的浓度与深度无关,仅和镀锂的时间有关,见图 12。

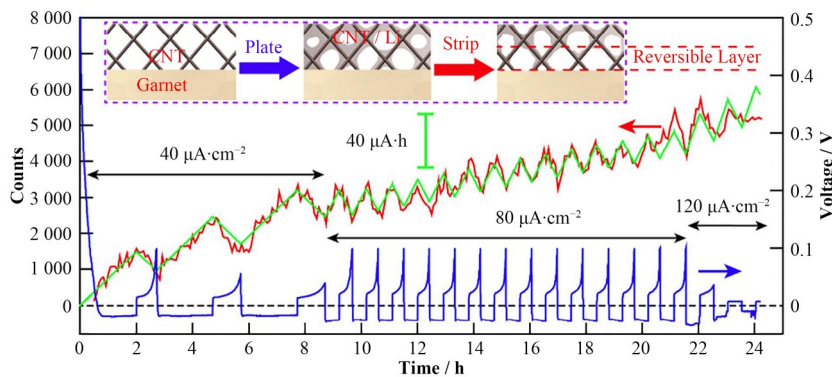


图 12 电压曲线、电荷曲线以及不同电流密度下循环过程中的 NDP 曲线^[54]
Fig.12 Voltage curve, charge curve and NDP curve during cycling at different current densities^[54]

目前已被实验证实的影响 GSSE 中锂枝晶生长的主要影响因素主要分为 4 个方面^[1]:1)GSSE 的表面粗糙导致和电极接触不良;2)制作过程中或储存环境中产生的 LiOH 、 Li_2CO_3 等污染物的影响;3)GSSE 中存在的晶界和空隙;4)GSSE 的高电导率。未来有关石榴石基固态锂离子电池的工作应集中在以下几点:提高可循环性、降低电导率、降低 GSSE

厚度的同时保持足够的机械强度。

3.2 NDP 在半导体材料及高温合金中应用

一般来说,由于半导体材料与注入其中的粒子对于中子的反应截面相差较大,所以 NDP 适用于测量半导体中注入粒子的浓度分布情况。1972 年, Ziegler 等^[2]首次利用 NDP 测量硅片中硼元素的浓度分布。NDP 与其他技术结合,证明了 Pearson 模

型比 Gaussian 分布更能准确地描述注入分布。NDP 也用在测量 ^{10}B 在几种光阻掩蔽剂中的注入分布, 以及注入 B 在几种生长或沉积二氧化硅膜中的范围^[10]。此外, 在校准与半导体有关的仪器时 NDP 也能发挥作用。Ryssel 等^[55]研究了 B 在 Hg-Cd-Te 红外探测器材料中的分布。

Mukherji 等^[56]利用二次离子质谱 (Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS) 和中子深度剖面分析技术对钴镍基高温合金中近表面硼的深度分布进行测量, 结合利用固体径迹探测器 (CR-39 型核径迹探测器) 得到的硼的二维信息, 实现了对硼含量的高分辨率准确测量, 以研究硼是否存在晶界处聚集的现象。

在测量半导体和高温合金中的离子注入或杂质含量的过程中, 通常将 SIMS 与 NDP 技术结合使用。二次离子质谱可用来分析固体表面或薄膜的化学成分, 能够确定近表面的同位素和分子组成, 分辨率可达 1~2 nm^[57]。Soni 等^[58]利用 SIMS 和 NDP 分析了氧化二元铝锂合金中锂的深度分布。Kenan 等^[59]测量了 316 不锈钢中 ^3He 以及 ^{10}B 注入硅片中的浓度分布。

3.3 NDP 在核材料中应用

在某些材料中对于特定的元素进行检测时, 也可利用 NDP 技术。在反应堆中, 核石墨通常用来慢化中子, 要求具有低的中子吸收截面, 因此核石墨中的 ^6Li 、 ^{10}B 等易与中子反应的元素含量必须低于一定限值。LYU 等^[60]进行过相关实验, 测量了燃料元件石墨基质、反射层石墨和碳砖样品中 ^6Li 的杂质含量, 结果显示, ^6Li 的杂质含量为 0.15~0.18 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 碳砖中的 ^{10}B 含量较高, 接近 3.6 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

对于富集 ^6Li 的中子屏蔽玻璃来说, 化学耐久性是一项重要指标。Weaver 等^[61]利用 NDP 技术测量放置不同时间段中子屏蔽玻璃中 ^6Li 的含量变化。结果表明: 对于贮存良好的中子屏蔽玻璃来说, 随着时间推移 ^6Li 的损耗量较小, 玻璃的整体屏蔽性能不会显著降低。

4 结语

中子深度剖面分析技术因其高灵敏度、高分辨率、原位非破坏等优势, 在半导体、高温合金、能源材料等领域有重要作用, 特别在锂离子迁移的过程表征中展现出了独特的优势。不仅能够分析锂离子的实时分布和迁移, 还能够分析锂沉积/溶出活性位点的变化, 从而帮助理解锂枝晶的形成原理和锂离子电池的失效机制, 此外, 该技术也已显示其在诊断预

测锂离子电池短路中的潜力。在循环过程中产生的锂枝晶和死锂带来了一定的安全和循环寿命的问题, 对于锂的电化学沉积/溶出过程中不同锂沉积特性的深刻认识将有利于锂离子电池的发展。NDP 技术近年来在方法学和探测装置上发展迅速。目前将硅微条探测器以及气体型位置灵敏探测器应用于中子深度剖面分析技术中, 用来实现锂元素的三维分布。中子聚焦技术的使用可以大大提高中子注量率, 使中子深度剖面分析技术对元素分析的灵敏度增强, 时间分辨率得到很大提高, 目前德国 FRMII 反应堆的 NDP 装置锂电池原位测试已经实现了 10 s 的时间分辨率。

此外将 NDP 技术结合其他系统搭建出更为全面的分析平台 (如瞬发 γ 中子活化分析技术) 是十分具有潜力的发展方向。在未来中子深度剖面分析技术将会为锂离子输运研究提供更精确的结果, 同时在 ^3He 的超痕量测定、半导体离子注入相关研究等方面发挥更大的作用。

作者贡献声明 赵梁负责文章统筹规划, 文章执笔人; 肖才锦提供文章整体思路, 提供相关论点; 姚永刚对文章进行审阅修改; 王平生、金象春负责收集图片和相关数据。

参考文献

- Chen Y, Jiang Y, Chi S S, *et al.* Understanding the lithium dendrites growth in garnet-based solid-state lithium metal batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, **521**: 230921. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.230921.
- Ziegler J F, Cole G W, Baglin J E E. Technique for determining concentration profiles of boron impurities in substrates[J]. *Journal of Applied Physics*, 1972, **43**(9): 3809-3815. DOI: 10.1063/1.1661816.
- Fink D, Biersack J P, Liebl H. Ion implantation: equipment and techniques[M]. Springer, Berlin, 1983: 318.
- Downing R G, Maki J T, Fleming R F. Application of neutron depth profiling to microelectronic materials processing[M]. Washington: American Chemical Society, 1986: 163-180.
- Lamaze G P, Chen-Mayer H, Langland J K, *et al.* Neutron depth profiling with the new NIST cold neutron source[J]. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 1997, **25**(3): 217 - 220. DOI: 10.1002/(SICI)1096-9918(199703)25:3<217::AID-SIA226>3.0.CO;2-3.
- Soni K K, Williams D B, Newbury D E, *et al.* Depth

- distribution of lithium in oxidized binary Al-Li alloys determined by secondary ion mass spectrometry and neutron depth profiling[J]. *Corrosion*, 1993, **49**(1): 31–41. DOI: [10.5006/1.3316032](https://doi.org/10.5006/1.3316032).
- 7 Lamaze G P, Chen-Mayer H H, Gerouki A, *et al.* Analysis of lithium transport in electrochromic multilayer films by neutron depth profiling[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2000, **29**(9): 637–641. DOI: [10.1002/1096-9918\(200009\)29:9<637::AID-SIA909>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/1096-9918(200009)29:9<637::AID-SIA909>3.0.CO;2-2).
- 8 Oudenhoven J F M, Labohm F, Mulder M, *et al.* In situ neutron depth profiling: a powerful method to probe lithium transport in micro-batteries[J]. *Advanced Materials*, 2011, **23**(35): 4103–4106. DOI: [10.1002/adma.201101819](https://doi.org/10.1002/adma.201101819).
- 9 Zhao L, Xiao C J, Yao Y G, *et al.* Measurement of nanoscale film thickness using neutron depth profiling technique[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023. DOI: [10.1021/acsami.3c04980](https://doi.org/10.1021/acsami.3c04980).
- 10 丁大钊, 叶春堂, 赵志祥, 等. 中子物理学[M]. 原子能出版社, 2001: 784–791.
DING Dazhao, YE Chuntang, ZHAO Zhixiang, *et al.* Neutron physics[M]. Atomic Energy Press, 2001: 784–791.
- 11 Windsor C G. Pulsed neutron scattering[M]. London: Taylor and Francis, Ltd., 1981. DOI: [10.1016/0022-3115\(82\)90395-6](https://doi.org/10.1016/0022-3115(82)90395-6).
- 12 Carpenter J M, Lander G H, Windsor C G. Instrumentation at pulsed neutron sources[J]. *Review of scientific instruments*, 1984, **55**(7): 1019–1043. DOI: [10.1063/1.1137897](https://doi.org/10.1063/1.1137897).
- 13 Downing R G, Lamaze G P, Langland J K, *et al.* Neutron depth profiling: overview and description of NIST facilities[J]. *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*, 1993, **98**(1): 109. DOI: [10.6028/jres.098.008](https://doi.org/10.6028/jres.098.008).
- 14 Lyons D J, Weaver J L. Considerations in applying neutron depth profiling (NDP) to Li-ion battery research [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, **10**(5): 2336–2351. DOI: [10.1039/D1TA09639G](https://doi.org/10.1039/D1TA09639G).
- 15 Shi C, Xiao C, Yao Y, *et al.* Inverse iteration algorithm for neutron depth profiling[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2018, **317**(1): 81–85. DOI: [10.1007/s10967-018-5786-4](https://doi.org/10.1007/s10967-018-5786-4).
- 16 石丛, 肖才锦, 张建, 等. 中子深度分析技术的反演迭代计算[J]. *同位素*, 2017, **30**(3): 182–186. DOI: [10.7538/tws.2017.youxian.004](https://doi.org/10.7538/tws.2017.youxian.004).
- SHI Cong, XIAO Caijin, ZHANG Jian, *et al.* Inverse iteration algorithm for neutron depth profiling[J]. *Journal of Isotopes*, 2017, **30**(3): 182–186. DOI: [10.7538/tws.2017.youxian.004](https://doi.org/10.7538/tws.2017.youxian.004).
- 17 Danilov D L, Chen C, Jiang M, *et al.* On the conversion of NDP energy spectra into depth concentration profiles for thin-films all-solid-state batteries[J]. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 2020, **175**(3–4): 367–382. DOI: [10.1080/10420150.2019.1701468](https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1701468).
- 18 杨鑫, 李润东, 王冠博, 等. 中子深度分析反演算法研究[J]. *计算物理*, 2017, **34**(5): 603–610. DOI: [10.3969/j.issn.1001-246X.2017.05.00](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-246X.2017.05.00).
- YANG Xin, LI Rundong, WANG Guanbo, *et al.* Study on unfolding algorithms for neutron depth profiling[J]. *Chinese Journal of Computational Physics*, 2017, **34**(5): 603–610. DOI: [10.3969/j.issn.1001-246X.2017.05.00](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-246X.2017.05.00).
- 19 Hossny K, Magdi S, Nasr F, *et al.* Neutron depth profile calculations using artificial neural networks[C]. *EPJ Web of Conferences EDP Sciences*, 2021, **247**: 06046. DOI: [10.1051/epjconf/202124706046](https://doi.org/10.1051/epjconf/202124706046).
- 20 Albarqi M, Alsulami R, Graham J. Automated data processing of neutron depth profiling spectra using an Artificial Neural Network[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2020, **953**: 163217. DOI: [10.1016/j.nima.2019.163217](https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.163217).
- 21 Werner L, Trunk M, Gernhäuser R, *et al.* The new neutron depth profiling instrument N4DP at the Heinz Maier-Leibnitz Zentrum[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2018, **911**: 30–36. DOI: [10.1016/j.nima.2018.09.113](https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.09.113).
- 22 Parikh N R, Frey E C, Hofsäss H C, *et al.* Neutron depth profiling by coincidence spectrometry[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1990, **45**(1–4): 70–74. DOI: [10.1016/0168-583X\(90\)90787-U](https://doi.org/10.1016/0168-583X(90)90787-U).
- 23 Çetiner S, Ünlü K, Downing R. Development and applications of time-of-flight neutron depth profiling (TOF-NDP) [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2008, **276**(3): 623–630. DOI: [10.1007/s10967-008-0609-7](https://doi.org/10.1007/s10967-008-0609-7).
- 24 Vacik J, Cervena J, Hnatowicz V, *et al.* Neutron depth profiling facility at Nuclear Physics Institute Rez[J]. *Acta Physica Hungarica*, 1994, **75**: 369. DOI: [10.1007/BF03156605](https://doi.org/10.1007/BF03156605).

- 25 Ünlü K, Wehring B W. Neutron depth profiling at the University of Texas[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 1994, **353**(1–3): 402–405. DOI: [10.1016/0168-9002\(94\)91685-3](https://doi.org/10.1016/0168-9002(94)91685-3).
- 26 Chanjuan T, Caijin X, Yonggang Y, *et al.* Neutron depth profiling system at CARR[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2019, **148**: 102–107. DOI: [10.1016/j.apradiso.2019.02.003](https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.02.003).
- 27 Torrisi A, Vacik J, Ceccio G, *et al.* Chemiresistors based on Li-doped CuO-TiO₂ films[J]. Chemosensors, 2021, **9**(9): 246. DOI: [10.3390/chemosensors9090246](https://doi.org/10.3390/chemosensors9090246).
- 28 Aliyu A S, Musa Y, Liman M S, *et al.* Determination of rare earth elements concentration at different depth profile of Precambrian pegmatites using instrumental neutron activation analysis[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2018, **131**: 36–40. DOI: [10.1016/j.apradiso.2017.10.046](https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.10.046).
- 29 Tan C, James R, Dong B, *et al.* Characterization of a boron carbide-based polymer neutron sensor[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2015, **803**: 82–88. DOI: [10.1016/j.nima.2015.09.031](https://doi.org/10.1016/j.nima.2015.09.031).
- 30 Nie Z, McCormack P, Bilheux H Z, *et al.* Probing lithiation and delithiation of thick sintered lithium-ion battery electrodes with neutron imaging[J]. Journal of Power Sources, 2019, **419**: 127–136. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2019.02.075](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.02.075).
- 31 唐婵娟, 肖才锦, 姚永刚, 等. CARR 中子深度剖面分析系统设计[J]. 核技术, 2019, **42**(4): 040402. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2019.hjs.42.040402](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2019.hjs.42.040402).
TANG Chanjuan, XIAO Caijin, YAO Yonggang, *et al.* Development of neutron depth profiling system at CARR [J]. Nuclear Techniques, 2019, **42**(4): 040402. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2019.hjs.42.040402](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2019.hjs.42.040402).
- 32 Li R, Yang X, Wang G, *et al.* Development of neutron depth profiling at CMRR[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2015, **788**: 1–4. DOI: [10.1016/j.nima.2015.03.058](https://doi.org/10.1016/j.nima.2015.03.058).
- 33 Weaver J L. Detecting the flavors of important elements with neutron depth profiling[EB/OL]. 2021.11.17. <https://www.nist.gov/blogs/taking-measure/detecting-flavors-important-elementsneutron-depth-profiling>.
- 34 Trunk M, Wetjen M, Werner L, *et al.* Materials science applications of neutron depth profiling at the PGAA facility of Heinz Maier-Leibnitz Zentrum[J]. Materials Characterization, 2018, **146**: 127–134. DOI: [10.1016/j.matchar.2018.09.030](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.09.030).
- 35 Wetjen M, Trunk M, Werner L, *et al.* Monitoring the lithium concentration across the thickness of silicon-graphite electrodes during the first (De-) lithiation[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2019, **166**(8): A1408. DOI: [10.1149/2.0581908jes](https://doi.org/10.1149/2.0581908jes).
- 36 Park B G, Sun G M, Choi H D. Development of cold neutron depth profiling system at HANARO[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2014, **752**: 20–26. DOI: [10.1016/j.nima.2014.03.003](https://doi.org/10.1016/j.nima.2014.03.003).
- 37 Vezhlev E, Ioffe A, Mattauch S, *et al.* A new neutron depth profiling spectrometer at the JCNS for a focused neutron beam[J]. Radiation Effects and Defects in Solids, 2020, **175**(3–4): 342–355. DOI: [10.1080/10420150.2019.1701466](https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1701466).
- 38 Downing R G, Fleming R F, Langland J K, *et al.* Neutron depth profiling at the National Bureau of Standards[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1983, **218**(1–3): 47–51. DOI: [10.1016/0167-5087\(83\)90953-5](https://doi.org/10.1016/0167-5087(83)90953-5).
- 39 He Y, Downing R G, Wang H. 3D mapping of lithium in battery electrodes using neutron activation[J]. Journal of Power Sources, 2015, **287**: 226–230. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2015.03.176](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.176).
- 40 Tomandl I, Vacik J, Mora Sierra Y, *et al.* High resolution imaging of 2D distribution of lithium in thin samples measured with multipixel detectors in sandwich geometry [J]. Review of Scientific Instruments, 2017, **88**(2): 023706. DOI: [10.1063/1.4977217](https://doi.org/10.1063/1.4977217).
- 41 Liu D X, Co A C. Revealing chemical processes involved in electrochemical (De) Lithiation of Al with in situ neutron depth profiling and X-ray diffraction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, **138**(1): 231–238. DOI: [10.1021/jacs.5b10295](https://doi.org/10.1021/jacs.5b10295).
- 42 Liu D X, Cao L R, Co A C. Demonstrating the feasibility of Al as anode current collector in li-ion batteries *via in situ* neutron depth profiling[J]. Chemistry of Materials, 2016, **28**(2): 556–563. DOI: [10.1021/acs.chemmater.5b04039](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04039).
- 43 Wetjen M, Trunk M, Werner L, *et al.* Quantifying the distribution of electrolyte decomposition products in

- silicon-graphite electrodes by neutron depth profiling[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2018, **165**(10): A2340. DOI: [10.1149/2.1341810jes](https://doi.org/10.1149/2.1341810jes).
- 44 Moyassari E, Streck L, Paul N, *et al.* Impact of silicon content within silicon-graphite anodes on performance and Li concentration profiles of Li-ion cells using neutron depth profiling[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2021, **168**(2): 020519. DOI: [10.1149/1945-7111/abed1db](https://doi.org/10.1149/1945-7111/abed1db).
- 45 Liu D X, Wang J, Pan K, *et al.* In situ quantification and visualization of lithium transport with neutrons[J]. Angewandte Chemie, 2014, **126**(36): 9652–9656. DOI: [10.1002/anie.201404197](https://doi.org/10.1002/anie.201404197).
- 46 Zhang X, Verhallen T W, Labohm F, *et al.* Direct observation of Li-ion transport in electrodes under nonequilibrium conditions using neutron depth profiling [J]. Advanced Energy Materials, 2015, **5**(15): 1500498. DOI: [10.1002/aenm.201500498](https://doi.org/10.1002/aenm.201500498).
- 47 Nagpure S C, Mulligan P, Canova M, *et al.* Neutron depth profiling of Li-ion cell electrodes with a gas-controlled environment[J]. Journal of Power Sources, 2014, **248**: 489–497. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2013.09.032](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.032).
- 48 Tan C, Leung K Y, Liu D X, *et al.* Gamma radiation effects on Li-ion battery electrolyte in neutron depth profiling for lithium quantification[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2015, **305**: 675–680. DOI: [10.1007/s10967-015-4006-8](https://doi.org/10.1007/s10967-015-4006-8).
- 49 Tomandl I, Vacik J, Kobayashi T, *et al.* Analysis of Li distribution in ultrathin all-solid-state Li-ion battery (ASSLiB) by neutron depth profiling (NDP)[J]. Radiation Effects and Defects in Solids, 2020, **175**(3–4): 394–405. DOI: [10.1080/10420150.2019.1701471](https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1701471).
- 50 Han F, Westover A S, Yue J, *et al.* High electronic conductivity as the origin of lithium dendrite formation within solid electrolytes[J]. Nature Energy, 2019, **4**(3): 187–196. DOI: [10.1038/s41560-018-0312-z](https://doi.org/10.1038/s41560-018-0312-z).
- 51 Ping W, Wang C, Lin Z, *et al.* Reversible short-circuit behaviors in garnet-based solid-state batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2020, **10**(25): 2000702. DOI: [10.1002/aenm.202000702](https://doi.org/10.1002/aenm.202000702).
- 52 Ma C, Cheng Y, Yin K, *et al.* Interfacial stability of Li metal-solid electrolyte elucidated *via in situ* electron microscopy[J]. Nano letters, 2016, **16**(11): 7030–7036. DOI: [10.1002/aenm.202000702](https://doi.org/10.1002/aenm.202000702).
- 53 Krauskopf T, Mogwitz B, Hartmann H, *et al.* The fast charge transfer kinetics of the lithium metal anode on the garnet-type solid electrolyte $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. Advanced Energy Materials, 2020, **10**(27): 2000945. DOI: [10.1002/aenm.202000945](https://doi.org/10.1002/aenm.202000945).
- 54 Wang C, Gong Y, Dai J, *et al.* In situ neutron depth profiling of lithium metal-garnet interfaces for solid state batteries[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, **139**(40): 14257–14264. DOI: [10.1021/jacs.7b07904](https://doi.org/10.1021/jacs.7b07904).
- 55 Ryssel H, Lang G, Mueller K, *et al.* Range and range straggling of ion-implanted boron in Cdsub (0.2) Hgsub (0.8) Te[J]. Physica Status Solidi A, Applied Research, 1980, **57**(2): 619–624. DOI: [10.1002/pssa.2210570219](https://doi.org/10.1002/pssa.2210570219).
- 56 Mukherji D, Gilles R, Karge L, *et al.* Neutron and synchrotron probes in the development of Co-Re-based alloys for next generation gas turbines with an emphasis on the influence of boron additives[J]. Journal of Applied Crystallography, 2014, **47**(4): 1417–1430. DOI: [10.1107/S1600576714013624](https://doi.org/10.1107/S1600576714013624).
- 57 Gillen G, Fahey A. Secondary ion mass spectrometry using cluster primary ion beams[J]. Applied Surface Science, 2003, **203**: 209–213. DOI: [10.1016/S0169-4332\(02\)00627-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00627-X).
- 58 Soni K K, Williams D B, Newbury D E, *et al.* Depth distribution of lithium in oxidized binary Al-Li alloys determined by secondary ion mass spectrometry and neutron depth profiling[J]. Corrosion, 1993, **49**(1): 31–41. DOI: [10.5006/1.3316032](https://doi.org/10.5006/1.3316032).
- 59 Ünlü K, Saglam M, Wehring B W. Helium-3 and boron-10 concentration and depth measurements in alloys and semiconductors using NDP[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 1999, **422**(1–3): 885–890. DOI: [10.1016/S0168-9002\(98\)01036-5](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(98)01036-5).
- 60 Lv S, Gao J, Liu Y, *et al.* Neutron depth profiling study on ^6Li and ^{10}B contents of nuclear graphite[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2021, **58**(9): 1018–1024. DOI: [10.1080/00223131.2021.1902874](https://doi.org/10.1080/00223131.2021.1902874).
- 61 Weaver J L, Turkoglu D. Natural alteration of ^6Li aluminosilicate glass[J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, **512**: 56–64. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2018.09.034](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.09.034).