Un voyage au cœur des matériaux à l'échelle atomique

Alain Menand et Didier Blavette

Groupe de Physique des Matériaux - UMR CNRS 6634, Université de Rouen
alain.menand@univ-rouen.fr ; didier.blavette@univ-rouen.fr

L'échelle ultime de la matière, lorsqu'il s'agit des matériaux et de leurs propriétés, est celle des atomes.

Avec la sonde atomique tomographique, la déconstruction atome par atome des échantillons, puis leur reconstruction virtuelle en trois dimensions, permet de les visualiser et de les analyser à l'échelle atomique. Les auteurs nous proposent, grâce à cet instrument, un voyage dans le « nanomonde » des matériaux, des aciers des centrales nucléaires aux alliages des turboréacteurs d'avions et aux semiconducteurs de la micro(nano)-électronique.

Voyager dans le « nanomonde » des matériaux dans les trois dimensions de l'espace, pour connaître le détail de l'arrangement des atomes selon leur nature, est un rêve ancien du chercheur. Approcher l'échelle ultime, l'atome, à laquelle nombre de propriétés des matériaux trouvent leur origine, a été un défi continu de l'histoire de la microscopie depuis le siècle dernier.

Les progrès technologiques et l'avènement des nanomatériaux rendent à la fois possible et plus nécessaire encore cette vision de la matière en volume et à l'échelle atomique, qui est l'apanage de quelques techniques seulement, en premier lieu la microscopie électronique analytique en transmission et la sonde atomique tomographique. Cet article porte sur ce dernier instrument qui a été développé à Rouen dans les années 90.

La sonde atomique

Il y a un peu plus d'un demi-siècle Erwin Müller, physicien allemand installé à Pennsylvania State University, obtenait, grâce au microscope ionique à champ (FIM pour *Field Ion Microscope*) qu'il avait inventé, la première image de la matière résolue à l'échelle atomique. À cette époque, la nature cristalline des métaux était connue et démontrée par des expériences célèbres de diffraction des rayons X et des électrons. Toutefois, une image directe des atomes et de leur arrangement en rangées et en plans n'avait alors jamais été obtenue. Quelques années plus tard, en 1967, le même Erwin Müller inventait la sonde atomique en combinant microscopie ionique et spectrométrie de masse à temps de vol [1].

Figure 1. La sonde atomique tomographique est un microscope à projection. Comme la pointe n'est pas une sphère mais un cône terminé par une surface sphérique, le point de projection (P) n'est pas au centre de la sphère (C) mais en arrière de celui-ci, à une distance $PC = mR$ ($m \sim 0,8$ en général). Le grandissement est $G = L/(m+1)R$.

La sonde atomique, comme le FIM, est un microscope à projection dont le principe repose sur l'effet de pointe : l'échantillon, taillé sous la forme d'une pointe très fine, est porté à un potentiel V de plusieurs kilovolts (fig. 1). Le champ électrique ainsi généré au bout de la pointe est $V/\beta R$, où R est le rayon de courbure de la pointe à son extrémité et β un facteur géométrique. Un champ électrique de 30 à 50 volts par nm peut ainsi être créé pour $R = 50$ nm et $V = 10$ kV. Ce champ très élevé polarise les atomes de l'échantillon situés à l'extrême surface de la pointe et conduit à leur évaporation sous la forme d'ions. En ajustant le potentiel et donc le champ appliqué, on peut évaporer de manière très contrôlée les atomes de surface, « éplucher » ainsi la pointe atome par atome et finalement l'explorer en profondeur.

Les atomes sont évaporés sous l'action d'impulsions haute tension V_p superposées au potentiel continu V_0 appliqué à la pointe. C'est l'impulsion qui donne l'instant de départ, le signal fourni par le détecteur donnant le temps d'arrivée. Le détecteur est constitué d'un écran fluorescent et conducteur précédé d'un amplificateur de charges qui transforme l'impact ionique initial en un pinceau fin de quelques centaines de milliers d'électrons, donnant ainsi un signal aisément détectable.

L'ion volant vers le détecteur porte deux informations essentielles : sa trajectoire et sa vitesse. Sa trajectoire, et donc son point d'impact sur l'écran, porte l'information de position du site d'émission en surface (fig. 1). La conservation de l'énergie implique l'équation bien connue : $1/2 m v^2 = neV$, avec m la masse de l'ion, v sa vitesse, e la charge de l'électron et V le potentiel de la pointe (le détecteur étant pris comme référence zéro du potentiel). La mesure du temps $t = L/v$ mis par l'ion pour aller de la pointe au détecteur (de l'ordre de la microseconde pour un mètre de vol) permet de déterminer le rapport masse sur charge m/n de chaque ion détecté. Cette spectrométrie dite « à temps de vol » permet d'identifier, par leur rapport m/n , les différents éléments chimiques présents dans la pointe. L'instrument correspondant a été appelé « atom probe » (sonde atomique) par son inventeur Erwin Müller.

Alain Menand est professeur de physique à l'Université de Rouen. Il est actuellement Directeur de la Section des Formations à l'Agence d'Évaluation de la Recherche et des Enseignements Supérieurs (AERES).

Didier Blavette est professeur de physique et directeur du Groupe de Physique des Matériaux à l'Université de Rouen. Il est membre Senior de l'Institut Universitaire de France.

L'émergence des sondes atomiques tridimensionnelles

Pendant plus de vingt ans, l'une des deux informations portées par les ions, l'information de position, n'a pas été exploitée faute de détecteurs capables de localiser les positions individuelles des impacts d'ions et de fournir l'information de temps de vol. Les détecteurs développés alors pour la physique nucléaire permettaient de détecter la position d'un impact ou d'impacts successifs assez distants en temps, mais pas d'impacts simultanés. Or, dans la sonde atomique, des ions de même nature chimique et de même charge évaporés sur la même impulsion arrivent en même temps sur le détecteur.

À la fin des années 80, l'adaptation d'un détecteur sensible à la position par une équipe de l'Université d'Oxford donna lieu à un premier prototype [2]. Malgré ses défauts (les impacts multiples sont perdus, l'analyse n'est donc pas quantitative), cet instrument fit franchir un cap décisif à la sonde atomique qui passa d'un instrument d'analyse 1D à un microscope analytique 3D. Ce premier prototype fut suivi de près par l'instrument français : la sonde tomographique [3]. Celle-ci permit de produire les premières images réellement quantitatives [4], car elle reposait sur l'emploi d'un nouveau détecteur, développé au laboratoire, capable de localiser et d'enregistrer des impacts simultanés. Les ions sont détectés avec une efficacité de 50% ; cette limitation est due à la surface ouverte des canaux des galettes de microcanaux arrangés en nid d'abeilles. Les atomes de l'échantillon sont ainsi détectés et positionnés en deux dimensions (x, y) sur le détecteur et identifiés chimiquement par leur temps de vol. La surface analysée, contrôlée par la distance entre la pointe et le détecteur (L) et par la taille du détecteur (D), peut atteindre 50 à 100 nm de côté.

Pour passer à la vision 3D, il faut faire une hypothèse supplémentaire : nous supposons que chaque atome dans la matière analysée occupe, en moyenne, le même volume atomique. Chaque atome détecté correspond ainsi en

moyenne à la même érosion en profondeur (en z) de la pointe. Il suffit alors d'incrémenter constamment la valeur de z en fonction du nombre cumulé d'atomes détectés. Chaque nouvel atome reçu donne lieu à un incrément δz en profondeur dans l'image 3D reconstruite atome par atome [5].

Le volume analysé reconstruit peut être visualisé sur un écran d'ordinateur sous tous les angles de vue et faire l'objet de tous les traitements d'images nécessaires (transformée de Fourier, par exemple, pour faire une image de diffraction). Le volume produit contient plusieurs millions d'atomes, la profondeur accessible est d'une fraction de micron. Le champ électrique s'annulant en quelques centièmes de nm dans un conducteur, la résolution en profondeur est inférieure à une distance interatomique, elle permet de révéler la nature cristalline du matériau comme l'illustre pour un acier la figure 2.

Quelques exemples d'application

Pouvoir visualiser en trois dimensions le paysage atomique de différents matériaux et « s'y promener » est non seulement intellectuellement excitant, mais aussi essentiel pour comprendre les propriétés des matériaux dont l'échelle ultime pertinente est celle de l'atome. Nous allons en donner quelques exemples.

Le plus souvent les matériaux, notamment les métaux, sont constitués d'une multitude de petits cristaux que l'on appelle des grains. L'interface entre deux grains est appelée un joint de grains. Ces joints sont moins compacts que la matière à l'intérieur des grains cristallins. Il existe ainsi un volume « libre » qui permet à des impuretés d'y ségréger : c'est la ségrégation intergranulaire. Cette ségrégation est soit bénéfique en augmentant la cohésion des grains, ou au contraire néfaste en fragilisant les joints de grains. C'est le cas par exemple de la fragilisation des aciers par la ségrégation intergranulaire du phosphore ou du soufre.

La figure 3 montre la distribution de différentes espèces chimiques dans un superalliage à base nickel dopé au bore. L'alliage contient de nombreux éléments d'addition (Al, Cr, Mo, B...) qui, chacun, ont un rôle particulier pour les propriétés (résistance mécanique, durée de vie des pièces, oxydation...) du superalliage. Mis en œuvre dans les turbines des réacteurs d'avions, les superalliages y sont soumis à des contraintes mécaniques extrêmes, équivalentes à 50 000 fois le poids des pièces en mouvement, et à des

Figure 2. Reconstruction en 3D du volume analysé d'un échantillon d'acier de cuve de centrale nucléaire irradié par des neutrons. Chaque point noir représente un atome de fer (élément majoritaire). Le volume reconstruit a été orienté de telle façon que les plans atomiques (011) du fer, distants de 0,2 nm, soient visibles. Mise en évidence d'un amas (de diamètre voisin de 2 nm) de cuivre (en rouge) et de phosphore (en vert). Aucun paramètre ajustable n'est utilisé dans cette reconstruction 3D. Les paramètres de champ d'évaporation, $E\beta = V/R = 230$ V/nm pour le fer, et de projection m, sont calibrés au préalable à partir des images de microscopie ionique.

températures pouvant dépasser 1000°C ! Leurs performances exceptionnelles sont dues à l'existence de petits précipités (10 nm à 1 µm) dispersés dans le matériau. Celui-ci contient donc deux phases : la matrice γ , désordonnée et enrichie en chrome (20 at.%) et des précipités γ' ordonnés de type Ni_3Al et riches en aluminium (18 at.%). Un des atouts de la tomographie est qu'elle analyse des volumes comparables à ceux produits par simulation Monte-Carlo (quelques millions d'atomes). Il est donc possible de confronter expérience réelle et simulation à la même échelle, celle de l'atome. C'est ce qui a été fait pour l'étude de la cinétique de précipitation de cette phase γ' dans des alliages modèles NiCrAl [6].

Mais revenons à la ségrégation intergranulaire dans ces superalliages (fig. 3). Un joint de grains bordé de chaque côté par deux précipités γ' apparaît dans l'image reconstruite. Le volume analysé a été orienté de façon à voir d'un côté une famille de plans, ici les plans (011). La désorientation entre grains se manifeste par la non-visualisation de ces mêmes plans dans l'autre grain. Cette reconstruction met en évidence une ségrégation de bore, ce qui était attendu. Cet élément est ajouté aux superalliages pour renforcer les joints. Les images montrent également une ségrégation de Cr et Mo, cette fois-ci non attendue, qui contribue à la résistance à la corrosion du matériau.

Passons de l'aéronautique à la production d'énergie nucléaire. Les cuves des centrales nucléaires sont en acier ferritique. Il s'agit en fait de fer α (de structure cubique centrée) pratiquement pur contenant en très faible proportion (moins de 1% en tout) de nombreuses impuretés comme le cuivre, le silicium, le phosphore... Même à ces faibles teneurs, ce sont ces impuretés qui vont finalement limiter la durée de vie en service des cuves et donc des centrales nucléaires. L'acier des cuves entourant le cœur de la centrale subit une irradiation aux neutrons. L'image de la figure 4 montre le résultat d'une telle irradiation sur un alliage modèle fer-cuivre. Les atomes de cuivre ont diffusé pour former de petits amas de 2 à 3 nm. L'image de la figure 2 concerne un acier de cuve irradié et montre un amas d'atomes de cuivre et de phosphore. Il se trouve que ces amas, dont le nombre par unité de volume augmente en fonction de la dose d'irradiation, conduisent à la fragilisation de l'acier. Comprendre le mécanisme de leur formation, valider leur évolution et les lois de comportement qui en découlent, étudier enfin des traitements de restauration qui les feront disparaître, sont autant de recherches indispensables pour les centrales

nucléaires à fission d'aujourd'hui ou à fusion de demain (ITER et après), dont les cuves subissent une irradiation neutronique. Là encore, une image comme celle donnée en figure 4, peut être confrontée à des simulations pour les valider et en vérifier le caractère prédictif (évolution en fonction du temps de la taille des particules, de leur nombre, des compositions...).

Continuons avec un exemple qui intéresse cette fois l'industrie automobile. Il s'agit des alliages légers à base d'aluminium AlMgSi pour carrosserie. Les voitures, ainsi plus légères, consomment moins de carburant. L'aluminium est un métal léger, mais c'est aussi un métal « mou ». Une grande résistance mécanique est alors obtenue en ajoutant quelques pour cent de Mg et de Si et en effectuant un traitement thermique pour précipiter des particules durcissantes riches en ces deux éléments. La sonde atomique tomographique permet d'étudier le rôle des traitements de « pré-revenu » appliqués à ces alliages pour augmenter le nombre de germes de précipités, et de suivre la cinétique de précipitation isotherme (évolution de la composition et de la taille des phases en présence). Les images (fig. 5) montrent que les précipités, riches en magnésium et en silicium, ont la forme d'aiguilles dans les trois directions perpendiculaires $\langle 001 \rangle$. L'alliage possède d'excellentes propriétés si les précipités sont nombreux et restent fins. La carrosserie doit être préalablement emboutie avant durcissement et peinture. Pour cela l'alliage doit être malléable et donc rester « mou ». L'idée est alors de précipiter la phase durcissante à l'occasion du dernier traitement thermique (180°C) qui permet de sécher la peinture de la voiture. On fait ainsi d'une pierre deux coups : peinture et durcissement de la tôle formée. Affaire à suivre...

Figure 3. Reconstruction tridimensionnelle à la sonde atomique tomographique d'un petit volume analysé ($15 \times 15 \times 8 \text{ nm}^3$) dans un superalliage à base de nickel pour disques de turbines d'avions. Chaque image correspond à un élément (Al, Cr, Mo, B). La cartographie de l'aluminium montre la présence d'un joint de grains. La désorientation entre les deux grains est mise en évidence sur l'image des atomes d'aluminium. Les autres images montrent la ségrégation de Cr, Mo et B au joint de grains.

Figure 4. Cette image de tomographie atomique (seul le cuivre est représenté) met en évidence une grande densité d'amas de cuivre (2 à 3 nm) formés dans un alliage modèle FeCu irradié aux neutrons. Une telle image peut être confrontée à celles produites par simulation Monte-Carlo.

Les derniers développements : la sonde tomographique laser

Jusqu'à ces deux dernières années, seuls les matériaux conducteurs pouvaient être analysés à la sonde atomique tomographique. L'évaporation des atomes est en effet provoquée par une impulsion électrique hyperfréquence (quelques ns de durée), qui est transmise à l'apex de la pointe de façon très dégradée lorsque le matériau est mauvais conducteur de l'électricité. L'idée mise en œuvre il y a plus de 20 ans par T. T. Tsong, élève de E.W. Müller, fut de remplacer les impulsions électriques par des impulsions lasers de quelques ns [7]. L'évaporation est alors activée thermiquement par élévation brutale de la température. Cette idée ne fut toutefois pas appliquée aux sondes 3D, car elle conduisait à une dégradation des performances (résolution spatiale et spectrale) consécutive à l'augmentation de température de l'échantillon.

L'utilisation d'impulsions laser « femtoseconde » vient de nous permettre de surmonter cette limite [8]. Ces impulsions sont suffisamment brèves ($\sim 10^{-13}$ s) pour qu'il n'y ait pas d'augmentation de la température de

l'échantillon pendant l'impulsion. C'est le champ électrique de l'onde électromagnétique qui produit l'évaporation comme le faisaient les impulsions électriques classiques. Avec des impulsions de durée inférieure à la picoseconde et en focalisant un peu, il est facile d'atteindre plusieurs dizaines de volts par nanomètre, ce qui correspond à l'ordre de grandeur des impulsions électriques d'évaporation. L'énergie des impulsions doit bien sûr se dissiper ce qui va chauffer la pointe, mais pendant la durée sub-picoseconde de l'impulsion seuls les électrons voient leur température s'élever. Environ une picoseconde après, ces électrons transmettent leur énergie au réseau d'atomes, ce qui élève la température de l'échantillon ; cependant, l'évaporation a déjà eu lieu. Si le temps entre impulsions est suffisant (~ 1 ms), la pointe a alors le temps de retrouver sa température cryogénique (50 K) avant l'impulsion suivante.

Un deuxième avantage des impulsions femtosecondes est que les effets d'optique non linéaire deviennent importants. L'impulsion électrique est alors générée à la surface de la pointe, ce qui nous affranchit de la condition de bonne conductivité électrique du matériau. L'analyse d'oxydes et de matériaux semiconducteurs peu dopés est alors réalisable.

Enfin un dernier avantage, et non le moindre, est l'amélioration de la résolution en masse. Dans le cas d'une impulsion électrique, les atomes ionisés sont accélérés par le potentiel total ($V_0 + V_p$). Mais les ions ne partent pas tous au sommet de l'impulsion, ils ne reçoivent donc pas tous l'énergie maximale $w = e(V_0 + V_p)$. Ceci conduit à une dispersion des temps de vol et à une dégradation de la résolution en masse. Avec une sonde laser, l'ionisation et l'accélération sont en fait découplées. La durée totale de l'impulsion laser, inférieure à une picoseconde, ne permet pas à l'ion d'être accéléré de façon très sensible ; il parcourt seulement une fraction de nanomètre durant ce laps de temps. C'est le potentiel continu V_0 qui donne leur énergie cinétique aux ions, ce qui se traduit par une dispersion beaucoup plus faible des temps de vol, d'où un gain notable de la résolution en masse.

Les lasers femtoseconde ouvrent donc à la sonde atomique tomographique un nouveau champ d'application, celui des matériaux mauvais conducteurs, notamment les oxydes tels les grilles de contrôle (SiO_2) des transistors MOS-FET (metal oxide semiconductors – field effect transistors), et des semi-conducteurs, matériaux clés de la microélectronique. Nous allons terminer notre voyage par un exemple dans ce domaine, celui des contacts électriques sur les nanotransistors, briques élémentaires des circuits en microélectronique.

Figure 5. Image de tomographie atomique montrant la présence d'un précipité riche en Mg-Si dans un alliage léger à base aluminium, contenant quelques pour cent de Mg (cercles rouges) et de Si (cercles verts). La taille de ces atomes est artificiellement grossie pour mettre bien en évidence la zone enrichie. Ces alliages pour carrosserie d'automobile ont été traités thermiquement 30 min à 185°C. Les précipités en forme d'aiguille (diamètre proche de 2 nm) s'alignent dans les directions $\langle 001 \rangle$, à 45° des plans (011) que l'on peut observer dans cette image.

Le siliciure de nickel NiSi est employé pour réaliser le contact entre les lignes d'interconnexion et le silicium, et pour les interconnexions entre dispositifs. Ce siliciure est formé par interdiffusion réactive entre le métal déposé (Ni) et les zones de source ou de drain (Si) des MOS-FET. L'intérêt de ce composé est qu'il possède une bonne conductivité. Le problème de la stabilité thermique de ce siliciure doit toutefois être pris en compte, car il laisse place à plus haute température à un autre siliciure NiSi₂ de moins bonne conductivité. Il a été montré que l'addition de Pt (5 at.%) dans le film de Ni permet de stabiliser la phase NiSi, en augmentant la température de formation de la phase NiSi₂ (coll. D. Mangelinck, L2MP).

Une expérience modèle a été menée pour étudier ces phénomènes d'interdiffusion réactive. Un film mince de 50 nm de Ni (à 5% Pt) a été déposé à température ambiante sur un substrat de silicium dopé p, gravé sous forme de plots (colonnes de 100 µm de haut et de 10 µm de côté). Chaque plot a été aminci sous la forme d'une pointe au moyen d'un faisceau d'ions focalisés, puis analysé en sonde tomographique. La figure 6 révèle qu'après dépôt, en l'absence de traitement thermique, il y a interdiffusion. Ceci est attesté par la présence d'une zone contenant à la fois du Ni et du Si entre le nickel déposé et le substrat en silicium. Les profils de compositions tirés de cette reconstruction indiquent qu'en fait deux phases distinctes se forment (phase Ni₂Si et un film mince NiSi dont l'épaisseur ne dépasse pas trois nanomètres). La distribution du Pt (fig. 6) montre qu'il ne diffuse pas dans le Si et demeure dans les zones métalliques (Ni₂Si et NiSi).

Conclusion et perspectives

La sonde atomique tomographique est le seul microscope analytique tridimensionnel résolu à l'échelle atomique, ce qui en fait un outil de choix en science des matériaux. Bien des résultats de premier plan ont été produits. Citons par exemple la mise en évidence d'atmosphères de Cottrell, petits amas d'impuretés se rassemblant le long des défauts linéaires dans les cristaux. Pour la première fois, le concept imaginé par Cottrell et Bilby il y a près de 50 ans était imagé en 3D à l'échelle ultime, celle de l'atome [9]. Un autre aspect important de la technique est qu'elle n'est pratiquement pas perturbée par la présence de constituants multiples. Ainsi des études très fondamentales peuvent être aussi bien menées sur des matériaux modèles que sur des matériaux industriels, faisant le lien entre amont et aval. Avec la sonde tomographique laser, de

Figure 6. Cartographies de Ni, Si et Pt près de l'interface NiSi (contacts électriques sur les transistors en microélectronique). Les expériences révèlent la présence de deux siliciures distincts (NiSi et Ni₂Si) dans la partie métallique, qui se sont formés lors du dépôt de Ni sur Si par interdiffusion entre le nickel déposé (contact électrique) et le substrat de silicium (transistor).

nouvelles perspectives s'ouvrent vers les matériaux peu conducteurs. En microélectronique, la miniaturisation des circuits place la sonde tomographique comme un instrument incontournable. Les nanotransistors de dernière génération atteignent des tailles voisines de 10 nm. Des techniques comme le SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometer*), outil de prédilection jusqu'à présent en microélectronique, arrivent à leurs limites de résolution spatiale et analytique.

Notre laboratoire a, depuis 1994 et à la demande du CNRS, valorisé en permanence ses avancées en instrumentation en partenariat avec la société CAMECA qui réalise et commercialise la sonde atomique tomographique. Depuis un an, la dernière génération de sonde laser est aussi commercialisée ; le premier exemplaire vient d'être installé dans une université coréenne très connectée à l'industrie et un autre exemplaire va être livré à l'un des plus grands centres de recherche en microélectronique (IMEC Belgique).

Ce petit voyage dans le nanomonde des matériaux se termine ici. Depuis une quinzaine d'années, les membres du laboratoire ont accompli un autre voyage extraordinaire dans le domaine de l'instrumentation scientifique, des détecteurs aux lasers ultra-rapides. Ils ont aussi vécu une aventure différente, celle de la valorisation de l'instrument, bien loin du quotidien habituel des laboratoires académiques ; mais ceci est une autre histoire. ■

Références

- [1] E.W. Muller et T.T. Tsong, *Field Ion Microscopy: an Introduction to Principles, Experiments and Applications*, American Elsevier, New York (1969).
- [2] E. Cerezo *et al.*, "Application of a position-sensitive detector to atom-probe microanalysis", *Rev. of Sci. Instrum.* **59** (1988) 862-866.
- [3] D. Blavette *et al.*, "An atom-probe for three dimensional tomography", *Nature* **363** (1993) 432-435.
- [4] A. Menand et D. Blavette, « Sonde atomique tridimensionnelle », *Techniques de l'Ingénieur*, P902-1/7 (1995).
- [5] D. Blavette *et al.*, « La sonde atomique tomographique », *Images de la physique*, CNRS (1997), pp. 103-110.
- [6] C. Pareige *et al.*, "Ordering and phase separation in NiCrAl alloys: Monte Carlo simulation and 3D atom probe study", *Acta Met. Mater.* **47**, 6 (1999) 1889-99.
- [7] T.T. Tsong *et al.*, "Pulsed-laser time-of-flight atom-probe field ion microscope", *Rev. Sci. Instrum.* **53** (1982) 1442.
- [8] B. Gault *et al.*, "Design of a femto-second laser assisted Tomographic Atom Probe", *Rev. Sci. Instr.* **77** (2006) 043705.
- [9] D. Blavette *et al.*, "Three-dimensional atomic-scale imaging of impurity segregation to line-defects", *Science*, Dec 17 (1999) 2317-2319.