

Remarque

Dans de nombreux diagrammes, nous avons observé la présence de diffractions plus ou moins étendues provenant de plans (020) (Tableau 1). Comme ces plans sont très inclinés sur le plan (111), il faut admettre que ces diffractions proviennent d'une autre orientation secondaire susceptible de se produire au cours de la cémentation, et telle que le plan (001) du fer- α soit parallèle au plan (100) de Fe_3C et simultanément que le plan (100) du fer- α soit parallèle au plan (010) de Fe_3C .

Bibliographie

BRÜCK, L. (1936a). *Ann. Phys., Paris*, **25**, 233.
BRÜCK, L. (1936b). *Ann. Phys., Paris*, **25**, 257.

Acta Cryst. (1952). **5**, 471

Formation, Croissance et Structure de l'Argent dans les Films Minces de Bromure d'Argent sous l'Action des Electrons

PAR JEAN JACQUES TRILLAT

Laboratoire de Rayons X du Centre National de la Recherche Scientifique, Bellevue (Seine et Oise), France

(Reçu le 18 décembre 1951)

Polycrystalline and single-crystal thin films of silver bromide have been formed by evaporation in vacuum on to various supports, and these films have been studied by electron diffraction. Under the influence of electrons of energy 45–55 kV. microcrystalline silver is formed, the quantity depending on the thickness of the film, the intensity of the electron beam and the structure of the silver bromide crystals. The silver crystals are always very small and are, in general, orientated at random even when derived from a single crystal of silver bromide. The same is true of the silver formed chemically by the action of a photographic developer. Particular features of the silver bromide films are discussed.

Introduction

Dans des travaux antérieurs commencés en 1936, nous avons montré qu'il était possible d'étudier par diffraction électronique le comportement du bromure d'argent sous l'action de la lumière et des électrons; la libération d'argent peut alors s'observer d'une façon en quelque sorte cinématographique, grâce à la faculté que possèdent les faisceaux d'électrons monocinétiques de se diffracter sur les produits mêmes auxquels ils ont donné naissance. La formation d'argent microcristallisé se décèle dès les premiers instants pour l'émulsion photographique (gélatinobromure d'argent) soumise à l'action des électrons, tandis qu'elle ne s'observe pas pour le bromure d'argent préparé par voie chimique (Trillat & Motz, 1936; Trillat & Merigoux, 1936).

Dans le présent travail, j'ai cherché d'une part à étendre les résultats antérieurs en utilisant des films de bromure d'argent préparés dans des conditions bien définies, et d'autre part à étudier l'influence possible d'une orientation des cristaux de l'halogénure sur la

LASSEN, H. & BRÜCK, L. (1935a). *Ann. Phys., Paris*, **22**, 65.
LASSEN, H. & BRÜCK, L. (1935b). *Ann. Phys., Paris*, **22**, 72.
SHIRAI, S. (1937). *Proc. Phys.-Math. Soc. Japan*, **19**, 937.
TRILLAT, J. J. (1939). *J. Phys. Radium*, **11**, 165.
TRILLAT, J. J. & OKETANI, S. (1950a). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **230**, 2203.
TRILLAT, J. J. & OKETANI, S. (1950b). *Métaux et Corrosion*, **302**, 263.
TRILLAT, J. J. & OKETANI, S. (1951a). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **232**, 1116.
TRILLAT, J. J. & OKETANI, S. (1951b). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **233**, 51.
TRILLAT, J. J. & OKETANI, S. (1951c). *Rev. Métall.* **4**, 289.
TRILLAT, J. J. & OKETANI, S. (1951d). *Métaux et Corrosion*, **308**, 145.

formation et l'orientation de l'argent. On sait en effet que cette question est en rapport avec la formation de l'image latente et présente par suite une grande importance.

Etude des films AgBr polycristallins

Pour obtenir de tels films, j'ai vaporisé dans le vide des cristaux de bromure d'argent préparés en présence d'un excès de KBr; la vapeur est recueillie et condensée sur un support approprié consistant en une fine pellicule de parlodion ou de gélatine, ou encore sur une surface de glycérine. Le film d'halogénure d'argent, après un lavage soigné, est recueilli sur une grille de nickel; l'expérience montre qu'il est inutile de prendre des précautions spéciales pour protéger le film AgBr contre l'action de la lumière. L'étude de ces films est effectuée au moyen d'un faisceau d'électrons monocinétiques de 45 à 55 kV. (diamètre 0,01 mm.) et durant des temps variables compris entre quelques secondes et une heure.

D'une façon générale, on observe toujours dans les

premiers instants de l'examen, un beau diagramme de bromure d'argent constitué d'anneaux très fins permettant une identification précise (Fig. 1); la maille trouvée est identique à celle que fournissent les rayons X ($a = 5,768 \text{ \AA}$). Un tel diagramme correspond à une structure polycristalline sans orientation privilégiée; la dimension moyenne des cristaux, évaluée au microscope à contraste de phase ou au microscope électronique, est inférieure au micron.

Au bout d'un temps variable, allant de quelques secondes à quelques minutes, ce diagramme initial de bromure d'argent se transforme progressivement; il apparaît des anneaux supplémentaires qui sont dus à la formation de très petits cristaux d'argent métallique disposés au hasard; aucune orientation privilégiée de l'argent n'est observée.

La Fig. 3, constituée par trois clichés accolés, représente clairement les phénomènes observés d'une façon continue sur l'écran. Au début, la préparation donne le diagramme AgBr pur (secteur A) qui, après quelques minutes, laisse apparaître le diagramme d'argent (secteur B: mélange AgBr + Ag). Une irradiation plus longue n'amène aucune modification sensible dans les intensités relatives des deux corps, mais produit un affaiblissement général du diagramme qui devient de plus en plus diffus et finit par disparaître complètement. Le secteur C (Fig. 3) est un diagramme d'argent obtenu par réduction chimique du bromure d'argent; il permet de repérer aisément les anneaux d'argent apparaissent dans l'halogénure.

L'apparition d'argent est purement localisée au point d'impact des électrons, ce qui exclut une action possible des rayons X déclanchés dans l'anticathode de bromure d'argent. La vitesse de la transformation AgBr \rightarrow Ag est variable; elle est conditionnée, d'une part par l'intensité du faisceau électronique, d'autre part par l'épaisseur, la dimension et la structure plus ou moins parfaite des cristaux constituant le film examiné. Il arrive même que certaines régions ne montrent, dès le début, que le diagramme d'argent seul, tandis que d'autres au contraire ne donnent que le diagramme AgBr inaltéré quelle que soit la durée de l'irradiation.

Rappelons que la formation d'argent ne s'observe pas pour des films de bromure d'argent préparés par voie chimique (Trillat & Motz, 1936; Trillat & Merigoux, 1936); ce point a aussi été confirmé par Pashley (1950).

Structure de l'argent réduit par développement

Les pellicules AgBr peuvent, après exposition à la lumière ou aux électrons, être développées en les déposant simplement à la surface d'un bain de révélateur. L'examen de ces films développés montre uniquement des anneaux d'argent polycristallin non orienté, et cela quel que soit le mode de préparation du bromure (Fig. 3, secteur C). Examinée au microscope électronique, une telle préparation montre l'argent sous forme de filaments (Fig. 2, microscope

électronique CSF, cliché pris par MM. Grivet & Tristram, $g \times 25.000$).

Influence du support

J'ai cherché également si la nature du support jouait un rôle dans la vitesse de formation de l'argent. Dans ce but, des dépôts de bromure d'argent ont été obtenus à la surface de solutions de gélatine; on sait en effet que la gélatine joue un rôle d'accepteur de brôme.

Aucune différence notable n'a été observée; dans certains cas seulement, l'apparition d'argent libéré par l'action des électrons a été plus rapide que dans les cas précédents. Ces expériences seront reprises en essayant de faire pénétrer les grains de bromure dans la solution de gélatine.

Etude des films AgBr unicristallins

Il est intéressant de reprendre ces expériences en utilisant cette fois des films de bromure d'argent unicristallins. Pour obtenir ceux-ci, on condense la vapeur AgBr dans le vide sur une face (100) d'un cristal de sel gemme; le sel est ensuite dissous dans l'eau et le film AgBr recueilli sur une fine grille de cuivre ou de nickel.

Par suite de l'analogie des réseaux cristallins NaCl et AgBr, le réseau superficiel de la face (100) de NaCl impose à la vapeur AgBr une cristallisation parfaitement orientée, et le film est alors constitué de cristaux de bromure d'argent orientés de façon que leurs plans (100) soient parallèles aux plans (100) de NaCl. L'apparence observée en diffraction électronique est celle d'un cristal unique, parfois de grande surface (10 à 15 mm.²) et d'épaisseur comprise entre 20 et 50 millimicrons.

La Fig. 4 montre le diagramme obtenu lorsque la direction des électrons est perpendiculaire au plan du film, c'est-à-dire parallèle à une direction [001] du cristal AgBr.

On observe souvent la présence de plages unicristallines juxtaposées, et légèrement tournées les unes par rapport aux autres (mosaïque); il apparaît aussi fréquemment des courbures ou distorsions dans la préparation, qui sont dues à des actions mécaniques ou à l'échauffement par les électrons. Ces déformations ont pour résultat de laisser apparaître de nombreuses taches de diffraction allongées, qui correspondent à des plans réticulaires de AgBr inclinés par rapport à l'axe [001] pour lesquels les conditions d'interférence se trouvent alors satisfaites (Fig. 5).

Sur la Fig. 5 on distingue en outre des traînées radiales ('comètes') qui ont une origine électronique (accumulation de charges négatives dans la tache centrale et les taches de diffraction).

L'examen détaillé de ces préparations unicristallines donne lieu aux mêmes remarques générales que pour les préparations polycristallines. Beaucoup de préparations unicristallines laissent apparaître de l'argent,



Fig. 1. Film AgBr polycristallin.

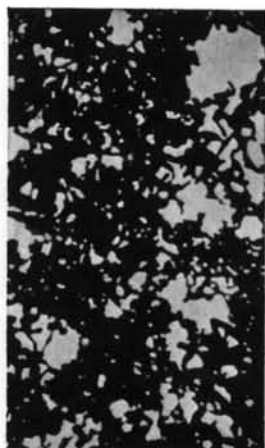


Fig. 2. Argent obtenu par réduction chimique d'un film de bromure d'argent polycristallin. Microscope électronique CSF, $g \times 25,000$ (Mm. Tristram & Grivet).

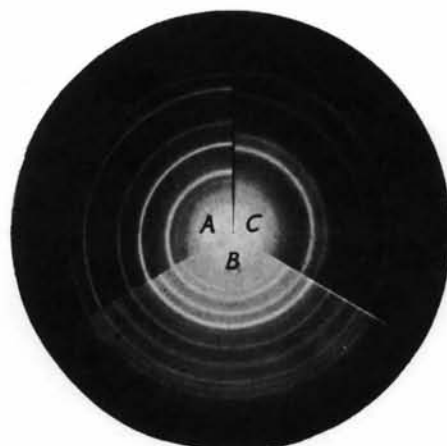


Fig. 3. (A) AgBr initial. (B) AgBr+Ag. (C) Ag (obtenu par réduction chimique).

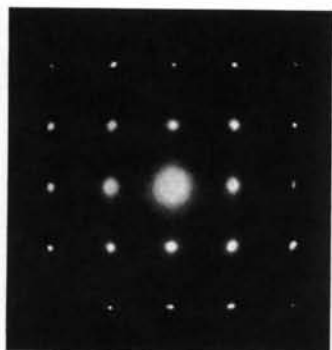


Fig. 4. Film AgBr uniaxial.

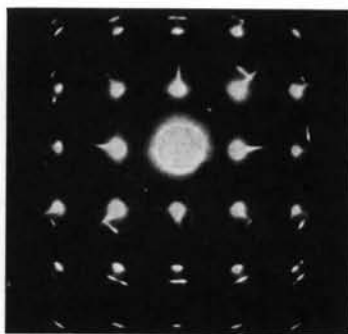


Fig. 5. Film AgBr uniaxial, avec déformations et 'comètes'.

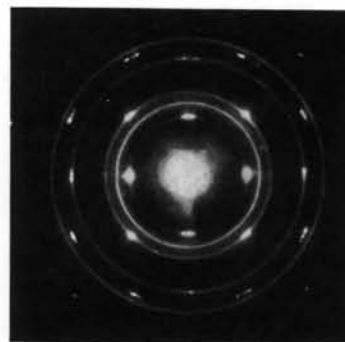


Fig. 6. Film AgBr uniaxial (taches de diffraction) partiellement transformé en Ag (anneaux).

même dans les premiers instants de l'examen; cet argent présente quelquefois une orientation avec une direction [011] perpendiculaire à la surface du film, mais, d'une façon générale, il apparaît sous forme d'anneaux de diffraction provenant de microcristaux disposés au hasard. La Fig. 6 est très caractéristique de ce phénomène.

Ici encore, la vitesse de la réaction $\text{AgBr} \rightarrow \text{Ag}$ est déterminée par les conditions locales, et notamment par l'épaisseur de la préparation et la plus ou moins grande perfection du réseau cristallin.

L'argent produit par l'action réductrice d'un révélateur se manifeste également sous la forme d'anneaux de Debye-Scherrer. Ainsi, le fait de partir d'un cristal unique ou d'une couche polycristalline de bromure d'argent ne modifie pas la structure de l'argent réduit chimiquement.

Conclusions

De l'ensemble de ces expériences, il se dégage quelques conclusions que nous allons chercher à résumer.

Il convient tout d'abord de faire une remarque essentielle. Les différentes régions explorées par diffraction électronique ont une surface non négligeable, correspondant au diamètre du faisceau d'électrons à l'endroit où celui-ci traverse la préparation. Ce diamètre peut varier suivant la concentration utilisée et est compris entre 0,01 mm. et 0,1 mm.; il est donc bien évident que lorsque les cristaux sont très petits (de l'ordre du micron ou moins), un grand nombre d'entre eux participent à la diffraction et, s'ils sont disposés au hasard, donnent des anneaux complets de Debye-Scherrer. Au contraire, lorsque les cristaux sont tous orientés parallèlement les uns aux autres et disposés rigoureusement de la même façon, ou s'ils ont une dimension supérieure à celle du faisceau d'électrons, la région examinée donne un diagramme de cristal unique plan ou légèrement courbé suivant les cas.

Le premier cas correspond aux préparations de bromure d'argent polycristallin non orientées, le deuxième aux préparations obtenues sur NaCl et fortement orientées. Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux fournis par la microscopie électronique, et qui ont été résumés dans un travail récent de Selme (1951). On sait en effet que le bombardement électronique de grains de bromure d'argent a pour effet de faire apparaître rapidement des plages transparentes dues à la migration des ions Ag^+ ; l'argent se rassemble en agrégats aux contours arrondis, localisés au voisinage de la surface. Lorsque les grains sont très minces, le bombardement électronique arrive même à les vider de leur substance, la présence d'un grand nombre de petits agrégats d'argent étant liée à l'absence de gélatine. Nos expériences par diffraction électronique prouvent que ces agrégats sont de nature cristalline et qu'ils ne présentent aucune orientation en relation avec celle du cristal de bromure d'argent.

Les régions assez rares où l'argent *seul* apparaît

immédiatement correspondent aux agrégats internes ou externes formés lors de la réduction totale des grains de bromure; peut-être aussi renferment-elles des cristaux AgBr mal cristallisés et n'apparaissant pas sur le diagramme.

Dans les régions où l'on observe des diagrammes constitués par des taches de diffraction AgBr superposées à des anneaux d'Ag (Fig. 6), coexistent à la fois un cristal unique de bromure (ou des cristaux de bromure rigoureusement orientés de la même façon) et des grains d'argent polycristallin; l'halogénure est incomplètement transformé et donne naissance à des agrégats d'argent polycristallin extérieurs et même intérieurs au cristal. Comme cet argent ne peut provenir que du bromure, il faut donc admettre que ce dernier se réduit sans perdre sa structure ni son orientation; c'est aussi ce que semblent montrer certains clichés pris au microscope électronique par Selme (1951). Seules les expériences effectuées sur des cristaux uniques permettent de suivre ce processus avec précision.

Il convient de rappeler à ce sujet les expériences récentes de Berry & Griffith (1950), d'après lesquelles un cristal unique d'AgBr, exposé à la lumière ultraviolette durant plusieurs minutes, laisse apparaître d'abord des traces d'argent orienté, puis pour des expositions croissantes, des grains d'argent disposés au hasard; les auteurs constatent en outre que l'orientation de l'argent diffère à la surface et à l'intérieur du cristal. Toutefois, l'action importante des électrons sur la libération d'argent ne paraît pas avoir été suffisamment considérée; il est certain que de nouvelles expériences devraient être entreprises en vue de rechercher ce qui se passe pour des expositions très courtes à la lumière ou aux électrons, ainsi que l'influence de la plus ou moins grande perfection du réseau cristallin de l'halogénure d'argent (déformation par tensions internes, défauts, dislocations etc.).

Enfin, si l'on étudie non plus le bromure d'argent seul, mais l'émulsion photographique dans la gélatine, on sait que le comportement est nettement différent; Selme (1951) a montré que des cristaux très minces, bombardés par les électrons, laissent sur leurs bords de nombreux filaments d'argent jusqu'à une distance d'environ $0,2 \mu$, qui se transforment en agrégats. Ces observations sont en bon accord avec celles que nous avons nous-même publiées autrefois; nous comptons les compléter prochainement en améliorant les techniques indiquées dans le présent travail, et en opérant simultanément avec le microscope électronique.

Bibliographie

- BERRY, C. R. & GRIFFITH, R. L. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 219.
 PASLEY, D. W. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 163.
 SELME, P. (1951). *Sci. Industr. fotogr.* **22**, 361.
 TRILLAT, J. J. & MOTZ, H. (1936). *J. Phys. Radium*, (7), 7, 89.
 TRILLAT, J. J. & MERIGOUX, R. (1936). *J. Phys. Radium*, (7), 7, 497.