

Étude Expérimentale des Reflexions Intégrées Absolues des Rayons X par Transmission

PAR ANDRÉ AUTHIER

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Faculté des Sciences, 1, rue Victor Cousin, Paris 5, France

(Reçu le 14 avril 1960)

An experimental study of the integrated intensities and the rocking curves for beams having undergone the anomalous transmission of X-rays has been made for several thicknesses of the sample with a double crystal spectrograph. Absolute measurements have been made with an ionization chamber on nearly perfect silicon crystals. The results are in good agreement with those of the dynamical theory.

1. Introduction

Il est bien connu maintenant que lorsque des rayons X ayant l'incidence de Bragg traversent un cristal le coefficient d'absorption prend une valeur anormale variable avec l'angle. M. von Laue (1949, 1952) a prévu et calculé ce phénomène à l'aide de la théorie dynamique. Borrmann (1941, 1950, 1954 et 1955) et ses collaborateurs (Borrmann & Wagner, 1955; Borrmann, Hildebrandt & Wagner, 1955) ont mis en évidence cette transmission anormale. Ils utilisaient pour cela un faisceau très divergent (Weitwinkelmethode) et leur récepteur était une plaque photographique. Cet effet a ensuite été observé à l'aide d'un faisceau parallèle et monochromatique: par Campbell (1951), par Brogren & Addell (1954) et par Schwartz & Rogosa (1954) à l'aide d'un compteur Geiger puis par Barth & Hosemann (1958) qui ont fait des études photographiques.

Nous avons utilisé un double spectrographe et nous avons fait des mesures absolues à l'aide d'une chambre d'ionisation sur des échantillons de silicium d'épaisseurs différentes et contenant peu de dislocations.

2. Formules théoriques

Borrmann, expérimentalement, et M. von Laue, théoriquement, ont montré que dans un cristal parfait le transport de l'énergie se fait le long des plans réticulaires lorsque la condition de Bragg est rigoureusement satisfaite. Quatre champs d'ondes électromagnétiques se propagent en effet à l'intérieur du cristal et ils forment un système d'ondes stationnaires. Si la direction de polarisation est parallèle ou perpendiculaire au plan d'incidence, ce nombre se réduit à deux; ils se dirigent vers la face de sortie, mais sans être discernables physiquement; à l'extérieur du cristal ils forment deux ondes planes qui se propagent parallèlement à la direction incidente et à la direction réfléchie (voir Fig. 1). Soient $D_0^{(a)}$, $D_0^{(d)}$ et $D_h^{(d)}$ les amplitudes des vecteurs induction électrique pour l'onde incidente $T_0^{(a)}$ et les deux ondes émergentes $T_0^{(d)}$ et $T_h^{(d)}$, R_0 et R_h les pouvoirs réflecteurs dans la direction

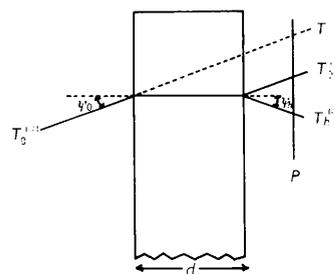


Fig. 1. Schéma du montage. $T_0^{(a)}$: faisceau incident; T : faisceau ayant simplement subi l'absorption normale; $T_0^{(d)}$: faisceau transmis dans la direction parallèle au faisceau incident; $T_h^{(d)}$: faisceau émergent dans la direction réfléchie. P : film photographique.

transmise parallèlement au faisceau incident et dans la direction réfléchie

$$R_0 = |D_0^{(d)}|^2 / |D_0^{(a)}|^2, \quad R_h = |D_h^{(d)}|^2 / |D_0^{(a)}|^2. (\cos \psi_h / \cos \psi_0)$$

où ψ_0 et ψ_h sont les angles formés par les rayons incidents et réfléchis avec la normale aux faces du cristal. Nous nous sommes toujours placés dans des conditions expérimentales telles que $\cos \psi_0$ soit égal à $\cos \psi_h$, et nous avons écrit les expressions théoriques en supposant que cette hypothèse était satisfaite. M. von Laue a calculé les pouvoirs réflecteurs R_0 et R_h en tenant compte de l'absorption (Laue, 1949, équations (37) et (38)). Il vient, après avoir modifié légèrement l'écriture et supprimé le terme en cosinus qui est négligeable lorsque l'épaisseur de l'échantillon est grande par rapport à la période de la solution pendulaire (5/100 mm. pour le silicium et la radiation $\text{Mo } K\alpha$):

$$R_0 = \exp[-\mu_a d / \cos \psi_0] / (2(1 + \eta^2)) \times \left[(1 + 2\eta^2) ch \left(\frac{2CN\lambda e^2}{\cos \psi_0 mc^2} F_{hi} \frac{d}{(1 + \eta^2)^{\frac{1}{2}}} \right) + 2\eta(1 + \eta^2)^{\frac{1}{2}} sh \left(\frac{2CN\lambda e^2}{\cos \psi_0 mc^2} F_{hi} \frac{d}{(1 + \eta^2)^{\frac{1}{2}}} \right) \right]. \quad (1a)$$

$$R_h = \exp[-\mu d / \cos \psi_0] \cdot (2(1 + \eta^2)) \times ch \left(\frac{2CN\lambda e^2}{\cos \psi_0 mc^2} F_{hi} \frac{d}{(1 + \eta^2)^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (1b)$$

avec

$$\eta = \frac{A\theta \sin 2\theta_0 \pi mc^2}{NC\lambda^2 e^2 (F_{hr}^2 - F_{hi}^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

où

- μ = coefficient normal d'absorption linéaire.
- θ_0 = angle de Bragg.
- $A\theta$ = angle du rayon incident avec le rayon ayant rigoureusement l'incidence de Bragg.
- d = épaisseur du cristal.
- F_{hr} = partie réelle du facteur de structure corrigé du facteur de température.
- F_{hi} = partie imaginaire du facteur de structure corrigé du facteur de température.
- C = 1 ou $\cos 2\theta$ selon que le rayon incident est polarisé perpendiculairement ou parallèlement au plan d'incidence.
- N = nombre d'unités diffusantes par unité de volume.
- λ = longueur d'onde.

Si l'épaisseur est suffisamment grande pour que l'on puisse négliger

$$\exp \left(- \frac{2CN\lambda e^2}{\cos \psi_0 mc^2} F_{hi} \frac{d}{(1 + \eta^2)^{\frac{1}{2}}} \right)$$

dans tout le domaine de variation de η , les expressions (1) se simplifient et permettent de faire apparaître le coefficient d'absorption anormal:

$$R_0 = \frac{1}{4} \left(1 + \frac{2\eta}{(1 + \eta^2)^{\frac{1}{2}}} \right) \times \exp[-(\mu - \mu' / (1 + \eta^2)^{\frac{1}{2}})(d / \cos \psi_0)]. \quad (3a)$$

$$R_h = \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{1 + \eta^2} \cdot \exp[-(\mu - \mu' / (1 + \eta^2)^{\frac{1}{2}})(d / \cos \psi_0)] \quad (3b)$$

où

$$\mu' = 2CN\lambda(e^2/mc^2)F_{hi}.$$

Dans le cas de la radiation Mo $K\alpha$ cette simplification n'est légitime que si l'épaisseur est supérieure à 5 mm. pour le silicium et à 2/10 mm. pour le germanium.

Les facteurs de diffusion sont ceux calculés par Freeman (1959). Comme le cristal a un centre de symétrie, la partie imaginaire du facteur de structure est uniquement due au fait que le cristal est absorbant.* La valeur du coefficient massique d'absorption du silicium a été mesurée et trouvée égale à

* La partie imaginaire du facteur de diffusion atomique a été calculée d'après James (*The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*). L'influence d'une erreur sur F_{hi}/F_{0i} devient sensible pour des valeurs de $\mu d \geq 6$; il est, par suite, possible que l'accord que nous avons obtenu pour une épaisseur de 4 mm. soit fortuit. Nous tenons à remercier M. le Professeur G. Borrmann d'avoir bien voulu relire le manuscrit et attirer notre attention sur ce point. (Note ajoutée aux épreuves).

5,91 cm.²/g. Elle est en bon accord avec la valeur de 5,86 donnée par Roof (1959). Nous avons pris pour la température de Debye la valeur de 660° (Collins & Fan, 1954).

Les courbes de réflexion sont très différentes pour les faisceaux $T_0^{(d)}$ et $T_h^{(d)}$. La courbe de réflexion $R_h(\eta)$ (équation (1b)) est symétrique pour le faisceau réfléchi $T_h^{(d)}$, par contre, la courbe de réflexion pour le faisceau transmis $T_0^{(d)}$ est très asymétrique par suite de la présence d'un terme impair dans l'expression de $R_0(\eta)$. On remarque d'autre part que lorsque η croît, c'est-à-dire lorsque l'angle d'incidence varie, le pouvoir réflecteur R_0 le long du rayon $T_0^{(d)}$ transmis parallèlement au rayon incident tend vers $\exp(-\mu d / \cos \psi_0)$ et non vers zéro; cette valeur est l'ordonnée à l'origine de l'asymptote des courbes représentées sur les Figs. 2 à 4. Elle peut être déterminée expérimentalement. En effet, quand on s'éloigne du domaine de réflexion les rayons qui ont traversé le cristal en sortent parallèlement aux rayons incidents après avoir simplement subi l'absorption photoélectrique normale et leur intensité n'est pas nulle. Le montage expérimental que nous avons utilisé correspond à ces conditions: le cristal est mobile et le tube à rayons X et la chambre d'ionisation sont fixes, la fente d'entrée de celle-ci étant très large.

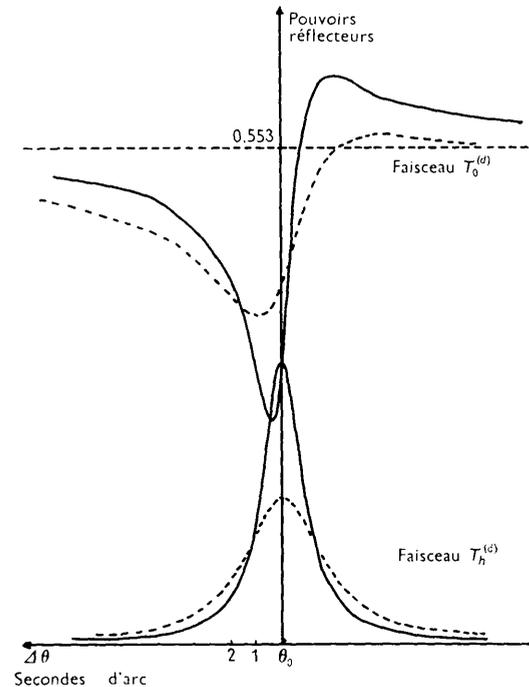


Fig. 2. Réflexion (220) du silicium pour un échantillon d'épaisseur 0,42 mm.: courbes théoriques. En traits pleins: courbes R_0 et R_h ; en traits pointillés: courbes \mathcal{R}_0 et \mathcal{R}_h .

L'équation (1) montre également que la forme des courbes de réflexion doit varier considérablement avec l'épaisseur. Si celle-ci est faible le cosinus hyperbolique varie lentement avec η et la courbe est large.

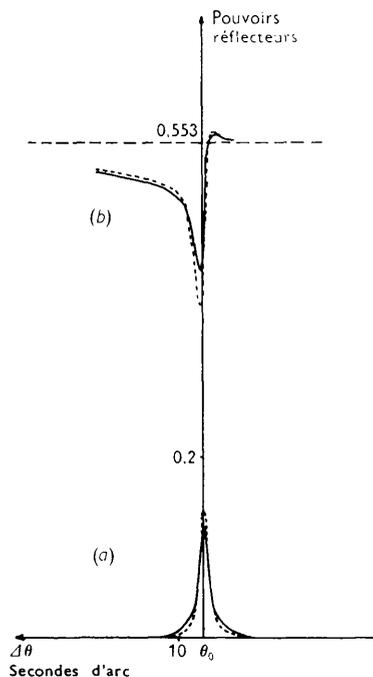


Fig. 3. Réflexion (220) du silicium pour un échantillon d'épaisseur 0,42 mm. (monochromateur par transmission identique à l'échantillon étudié). (a) Faisceau $T_0^{(d)}$ — en traits pleins: courbe expérimentale; en traits pointillés: courbe \mathcal{R}_0 . (b) Faisceau $T_h^{(d)}$ — en traits pleins: courbe expérimentale, en traits pointillés: courbe \mathcal{R}'_h .

Si au contraire l'épaisseur est grande le cosinus hyperbolique varie rapidement et la courbe est étroite. L'allure de la courbe R_0 se modifie également profondément: aux grandes épaisseurs c'est le maximum qui prend de l'importance: le coefficient d'absorption paraît alors anormalement faible. Aux faibles épaisseurs au contraire, c'est le minimum qui attire l'attention: le coefficient d'absorption paraît anormalement élevé dans les conditions de Bragg.

L'expression représentant l'intensité intégrée sous la courbe $R_h(\eta)$ est, avec les notations ci-dessus:

$$R_{ih} = CN \lambda^2 \rho^2 F_{hr} \exp[-\mu d / (\cos \psi_0)] / 2\pi m c^2 \sin 2\theta_0 \times \int_{-\infty}^{+\infty} ch \left(\frac{2CN \lambda e^2 F_{hi}}{\cos \psi_0 m c^2} \frac{d}{(1 + \eta^2)^{\frac{1}{2}}} \right) d\eta \quad (4)$$

l'intégration se fait graphiquement et doit être refaite pour chaque valeur de l'épaisseur.

3. Conditions expérimentales

Les mesures ont été faites sur un double spectromètre à axe horizontal. La radiation utilisée est Mo $K\alpha$. Dans une première série d'expériences nous avons utilisé un monochromateur en silicium par transmission, identique au cristal étudié, taillé dans le même échantillon et de même épaisseur; les deux cristaux sont placés en position parallèle (1, -1) (notation utilisée par Compton & Allison, 1935). Ce montage permet de comparer de manière absolue la courbe expérimentale à la courbe théorique obtenue en faisant le produit de composition des fonctions R_h et R_0 pour les deux cristaux:

$$\mathcal{R}_h = \frac{R_h * 2}{R_h * 1}, \quad \mathcal{R}_0 = \frac{R_h * R_0}{R_h * 1} \quad (5)$$

Pour que la courbe expérimentale puisse être comparée à la courbe théorique il faut en outre réduire au maximum l'élargissement expérimental. Celui-ci peut provenir de deux causes essentielles:

- non parallélisme des plans réticulaires des deux cristaux;
- constante de temps de l'appareillage de détection.

Pour régler le parallélisme des plans réticulaires des deux cristaux entre eux ainsi que le parallélisme de ces plans à l'axe de rotation du deuxième cristal, nous avons cherché un minimum de la largeur de raie en faisant varier l'orientation des deux cristaux. Un porte-monochromateur par transmission à un mouvement de rotation et un porte-cristal à trois axes de rotation ont été construits dans ce but. Lorsque le meilleur réglage a été obtenu on réduit considérablement la divergence longitudinale du faisceau de façon à rendre tout à fait négligeable l'influence du petit écart au parallélisme qui peut subsister.

L'influence de la constante de temps globale de l'appareillage de détection et d'enregistrement se traduit par un élargissement de la raie d'autant plus grand que la valeur du pic est plus élevée. Si $A(\eta)$ est la fonction caractéristique instrumentale, la fonction à laquelle il faut comparer la courbe expérimentale est en fait:

$$\mathcal{R}'(\eta) = \frac{\mathcal{R} * A}{A * 1} \quad (6)$$

La fonction $A(\eta)$ est déterminée expérimentalement

Tableau 1. Intensités intégrées théoriques et expérimentales

d	hkl	$R_{ih}(\text{exp.}) \times 10^6$	$R_{ih}(\text{th.}) \times 10^6$	Densité de dislocations
0,420 mm.	220	4,05	3,93	0
0,875	220	2,46	2,41	quelques centaines
0,975	220	2,16	2,24	quelques dizaines
0,975	440	0,83	0,764	quelques dizaines
0,975	422	1,00	1,05	quelques dizaines
2,035	220	1,58	1,45	$3 \cdot 10^3$
3,950	220	0,69	0,638	$2,5 \cdot 10^3$
3,950	111	0,34	0,350	$2,5 \cdot 10^3$

en appliquant la propriété fondamentale des produits de composition:

$$A(\eta) = A * \delta.$$

La fonction \mathcal{R}' ainsi obtenue diffère peu de $\mathcal{R}(\eta)$.

L'utilisation du montage que nous venons de décrire n'est pas nécessaire lorsque l'on s'intéresse seulement à l'intensité intégrée sous la courbe ou à l'allure et non au profil réel des courbes de réflexion. Comme il exige des réglages délicats et longs nous avons préféré utiliser un monochromateur par réflexion constitué par un échantillon de calcite clivé pour l'étude de la variation de l'intensité intégrée en fonction de l'épaisseur.

Les faisceaux $T_0^{(d)}$ et $T_h^{(d)}$ sont reçus dans une chambre d'ionisation et les courants produits sont mesurés à l'aide d'un amplificateur continu Derveaux et d'un enregistreur MECI. On enlève ensuite l'échantillon et l'on mesure de la même manière le faisceau direct $T_0^{(o)}$. La linéarité de la réponse de l'ensemble détecteur a été vérifiée. Pendant les enregistrements le cristal est animé d'un mouvement de rotation très lent (13'' d'arc par minute environ). Pour chaque réflexion on prend la moyenne des mesures effectuées avec les montages parallèle et antiparallèle du monochromateur et de l'échantillon. La précision sur les intensités intégrées absolues est de 8% environ.

Les échantillons utilisés étaient des plaquettes de 0,4, 1, 2 et 4 mm. d'épaisseur environ. Leurs faces ont été polies soigneusement avec de l'alumine et de l'eau sur du feutre. Pour vérifier la nature de l'état de surface des échantillons, nous avons mesuré l'intensité intégrée absolue des réflexions sur les faces. La pénétration des rayons X à l'intérieur du cristal est en effet faible dans le cas de Bragg et l'intensité est très sensible aux imperfections de surface. Nous avons amélioré la qualité du polissage jusqu'à ce que l'intensité intégrée soit égale à la valeur théorique calculée à l'aide de la théorie dynamique.

Ces échantillons contenaient peu de dislocations (voir Tableau 1). Nous les avons dénombrées en faisant une attaque chimique des faces. Nous avons d'autre part compté directement les dislocations sur un film photographique placé en P dans la Fig. 1. On observe en effet de fines traînées dans les traces des faisceaux $T_0^{(d)}$ et $T_h^{(d)}$. Nous avons montré (Authier, 1960a) que ces images sont les projections des dislocations individuelles sur le film. Les densités de dislocations obtenues avec les deux méthodes coïncident. La méthode photographique permet en outre de préciser l'orientation des dislocations à l'intérieur du cristal et de mettre éventuellement en évidence la présence de zones perturbées sans dislocations.

La mesure de la distance entre les traces de rayons homologues dans les deux faisceaux $T_0^{(d)}$ et $T_h^{(d)}$ sur le film P pour des épaisseurs différentes de l'échantillon nous a permis de vérifier que ces deux rayons étaient bien issus d'un même point de la face de sortie du cristal, conformément à la théorie de Laue-Borrmann.

4. Résultats et discussion

(a) Largeur de raie

Nous avons représenté sur la courbe 2 les fonctions R_0 et R_h pour la réflexion (220) à travers un cristal de 0,42 mm. ainsi que les fonctions \mathcal{R}_0 et \mathcal{R}_h (définies par l'équation (5)) pour deux cristaux identiques ayant cette même épaisseur. Sur les Figs. 3(a) et (b) nous avons comparé en valeur absolue les courbes expérimentales aux fonctions \mathcal{R}'_0 et \mathcal{R}'_h définies par

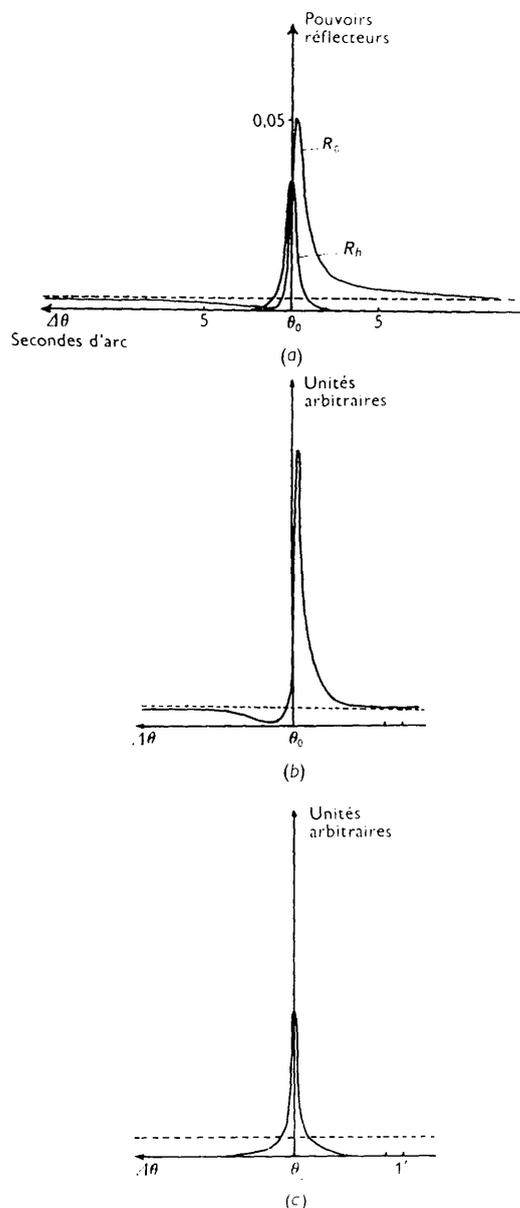


Fig. 4. Réflexion (111) du silicium pour un échantillon d'épaisseur 3,950 mm.: variations de R_0 et R_h avec l'angle d'incidence dans le montage parallèle (monochromateur par réflexion en calcite). (a) Courbes théoriques, (b) faisceau $T_0^{(d)}$: courbe expérimentale, (c) faisceau $T_h^{(d)}$: courbe expérimentale.

l'équation (6). La largeur à mi-hauteur de la courbe expérimentale du faisceau $T_h^{(d)}$ est de $4''$ d'arc environ, en bon accord avec la largeur à mi-hauteur de la courbe théorique \mathcal{R}'_h qui est de $3,8''$ d'arc. L'écart angulaire entre le maximum et le minimum de la courbe expérimentale du faisceau $T_0^{(d)}$ est de $5''$ d'arc environ, en bon accord avec la valeur de $4,7''$ d'arc pour la courbe théorique \mathcal{R}'_0 .*

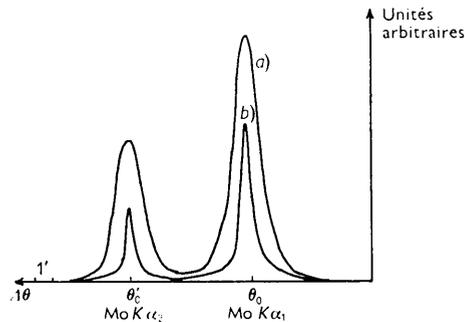


Fig. 5. Variation de la largeur de raie avec l'épaisseur de l'échantillon — courbes expérimentales de la réflexion (220) du silicium dans le montage antiparallèle (monochromateur par réflexion en calcite). (a) $d=0,875$ mm. (b) $d=3,950$ mm.

Nous avons représenté sur les Figs. 4 et 5 des courbes de réflexion pour différentes épaisseurs mais enregistrées avec le montage comportant un monochromateur par réflexion que nous avons utilisé pour l'étude des intensités intégrées. Elles permettent de voir que l'allure des courbes est bien conforme à ce que la théorie prévoit. La comparaison des Figs. 3(a) et 4(b) montre la transformation profonde de la courbe R_0 quand l'épaisseur varie. La Fig. 5 montre l'augmentation de la largeur de raie de la courbe R_h lorsque l'épaisseur croît.

(b) Intensités intégrées

Nous avons étudié l'aire sous la courbe $R_h(\eta)$. Cette intensité intégrée est une grandeur très sensible à la nature de la réflexion et à l'épaisseur de l'échantillon (voir la Fig. 5). On a comparé dans le Tableau I les intensités intégrées théoriques et expérimentales pour différentes épaisseurs d et différentes réflexions. On voit que l'accord se fait à moins de 10% près et l'on peut dire que, au moins pour des densités de dislocations allant jusqu'à $3 \cdot 10^3$ par cm^2 , la théorie dynamique permet d'interpréter les intensités intégrées et la forme des courbes de réflexion. Pour tous les échantillons consignés dans le Tableau I nous avons vérifié par la méthode photographique décrite ci-dessus que les traces des faisceaux réfléchis étaient homogènes en dehors des fines traînées dues aux dislocations. Pour d'autres cristaux où, dans les traces photographiques des faisceaux réfléchis on pouvait observer des renforcements locaux anormaux les

* Nous avons décrit ailleurs (Authier 1960b et Authier 1961) un montage permettant d'obtenir le profil intrinsèque \mathcal{R} des raies de réflexion.

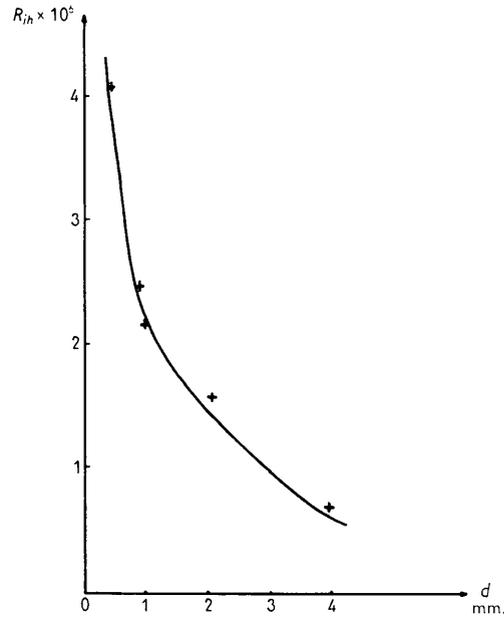


Fig. 6. Variation de l'intensité intégrée absolue avec l'épaisseur. Réflexion (220) du silicium. Courbe en traits pleins: valeurs théoriques. Croix: valeurs expérimentales.

pouvoirs réflecteurs et les largeurs de raie étaient augmentés alors que la densité de dislocations restait inférieure à $5 \cdot 10^3$ par cm^2 . Ce phénomène pourrait être dû à la présence dans le cristal de zones perturbées sans dislocations.

Nous tenons à remercier M. Dash de la General Electric Cy, M. Garreta de la CSF et MM. Franke et Bernard du CNET qui nous ont aimablement fourni les échantillons de silicium. Nous exprimons notre reconnaissance à M. Curien pour les nombreux conseils qu'il nous a donnés tout au long de cette étude.

Références

AUTHIER, A. (1960a). *J. Phys. Radium*, **21**, 655.
 AUTHIER, A. (1960b). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **251**, 2502.
 AUTHIER, A. (1961). *Bull. Sci. Franç. Miner.* (sous presse).
 BARTH, H. & HOSEMANN, R. (1958). *Z. f. Naturforsch.* **13a**, 9, 792.
 BORRMANN, G. (1941). *Phys. Z.* **42**, 157.
 BORRMANN, G. (1950). *Z. Phys.* **127**, 297.
 BORRMANN, G. (1954). *Z. Kristallogr.* **106**, 109.
 BORRMANN, G. (1955). *Naturwiss.* **42**, 67.
 BORRMANN, G. & WAGNER, H. (1955). *Naturwiss.* **42**, 68.
 BORRMANN, G., HILDEBRANDT, G. & WAGNER, H. (1955). *Z. Phys.* **142**, 406.
 BROGEN, G. & ADDELL, Ö. (1954). *Ark. Fys.* **9**, 1.
 CAMPBELL, H. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 180.
 COLLINS, R. J. & FAN, H. Y. (1954). *Phys. Rev.* **93**, 674.
 COMPTON, A. & ALLISON, S. (1935). *X-rays in Theory and Experiment*. New York: MacMillan.
 FREEMAN, A. J. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 261.
 LAUE, M. VON (1949). *Acta Cryst.* **2**, 106.
 LAUE, M. VON (1952). *Acta Cryst.* **5**, 619.
 ROOF, R. B. (1959). *Phys. Rev.* **113**, 3, 826.
 SCHWARTZ, G. & ROGOSA, G. (1954). *Phys. Rev.* **95**, 951.