

## Etude comparée du Spectre $K$ d'Absorption de l'Aluminium Métallique\*

PAR Y. CAUCHOIS

Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, 11 rue Pierre-Curie, Paris 5<sup>e</sup>, France

(Reçu le 27 septembre 1951, revu le 24 novembre 1951)

The  $K$  absorption spectrum of metallic aluminium has been studied with the help of the focusing spectrograph and experimental technique previously described. The results agree with those of Sandström except for new details close to the main edge; this now appears to be narrower and more similar to the emission edge. New absorption bands have been measured down to 190 eV. from the edge. Their interpretation is given according to Kronig's theory for electrons travelling in the aluminium crystal. They are compared both with the  $L$  absorption bands of aluminium and with the  $K$  bands of two other metals with close-packed cubic structure, namely nickel and copper. It is then shown that discrete energy losses for electrons travelling in aluminium, as observed by Rutheman with a magnetic spectrometer for slow electrons crossing very thin aluminium foils, are in good agreement with the band scheme deduced from the present experiments.

Le spectre  $K$  d'absorption de l'aluminium métallique a été spécialement étudié par Sandström (1935, 1941) à l'aide d'un spectrographe à focalisation (à gypse ou quartz courbé) de grand diamètre. Il a comparé ses résultats à ceux obtenus par Munier, Bearden & Shaw (1940) avec un spectromètre à deux cristaux d'aigue-marine et compteur de Geiger. A première vue, les courbes de Sandström et de Munier, Bearden & Shaw diffèrent. Sandström en a fait ressortir les points communs. Mais une nouvelle étude ne semblait pas inutile. De plus, il était intéressant de comparer directement la discontinuité d'émission et la discontinuité d'absorption qui, d'après Farineau (1938) d'une part, et Sandström de l'autre, apparaissaient différentes (voir aussi Das Gupta, 1946).

Les spectres que donne notre spectrographe, avec la technique expérimentale décrite dans le précédent mémoire (Cauchois, 1952), permettent cette comparaison; ils montrent, de plus, des détails nouveaux et des structures plus étendues que ceux de Sandström, tout en confirmant la valeur de l'ensemble de ses résultats. Je vais donc les décrire, après avoir rappelé les résultats de Sandström. Je ne discuterai plus les résultats de Munier, Bearden & Shaw: tous les contrôles effectués par Sandström et par moi-même, donnent à penser qu'ils sont entachés d'erreurs systématiques par suite de la présence d'aluminium dans le cristal analyseur d'aigue-marine.

Sur les courbes de Sandström, le début de la chute d'intensité vers les petites énergies est très brusque; puis cette chute devient plus lente. D'après sa Fig. 2 (Sandström, 1941), reproduite en pointillé sur la Fig. 1 (courbe II), la pente de la portion de courbe qui décrit la discontinuité d'absorption semble changer à

peu près à mi-hauteur. Sandström attribue l'existence du changement de pente vers les grandes fréquences à l'influence des réflexions 220 pour les électrons, libérés par l'absorption photoélectrique, voyageant dans le cristal d'aluminium. Sandström a mesuré ensuite quatre minima et quatre maxima d'intensité; je les ai désignés par  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$ ; les mesures de Sandström sont indiquées dans le Tableau 1 et leur interprétation dans le Tableau 2. Cette interprétation est basée sur la théorie de Kronig que nous rappelons brièvement ci-dessous.

J'ai repris l'analyse du spectre de l'aluminium sur deux genres de clichés: des clichés à dispersion faible pris avec cristal de gypse; des clichés pris avec mica où la dispersion est environ quatre fois plus grande. Tous les spectres ont été obtenus avec des feuilles d'aluminium battu, d'environ  $0,7 \mu$  d'épaisseur; le meilleur contraste correspond à deux feuilles superposées; des feuilles laminées de  $2,5 \mu$  étaient trop épaisses et ne montraient plus les structures d'absorption. Le rayonnement primaire provenait d'une anticathode en cuivre, en tungstène ou en platine. La tension d'excitation a varié entre 2000 et 7000 V.; les meilleurs clichés correspondent à la tension la plus basse qui n'excite plus d'émissions parasites.

La comparaison directe de la discontinuité d'émission et de la discontinuité d'absorption a été faite en enregistrant l'un au-dessus de l'autre, sur un même cliché, un spectre d'émission et un spectre d'absorption; la fenêtre du tube était alors une fenêtre de lithium. A l'approximation du pouvoir de résolution, les deux discontinuités coïncident; leurs largeurs sont les mêmes, si l'on prend comme discontinuité d'absorption la partie de la courbe de décroissance d'intensité située vers les petites énergies par rapport à la première structure, notée  $OO$  sur la Fig. 1, courbe III, qui sera discutée plus loin.

Les clichés donnés par des cristaux de gypse ne

\* Ce travail a été exposé brièvement, en partie au Congrès de Madison en Octobre 1950, en partie au Congrès de Stockholm en Juin 1951.

résolvent pas complètement les structures  $OO$  et  $O$  de la Fig. 1; ils révèlent seulement la présence de la structure  $OO$  par un changement de pente sur les courbes microphotométriques correspondantes, comme on le voit sur la Fig. 3; la structure suivante notée  $O$ , est bien visible, comme le montrent les Figs. 2 et 3, prises avec deux lames de gypse différentes, dans des conditions différentes. Les spectres dus à des gypses permettent de mesurer des structures jusqu'à 190 eV.

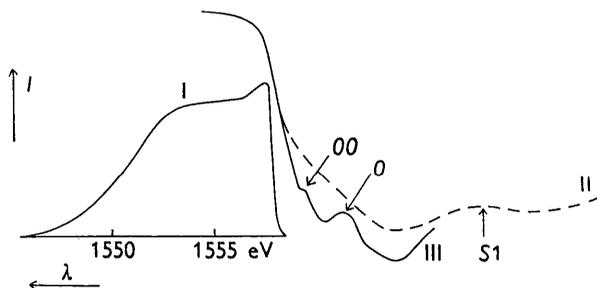


Fig. 1. Courbe relative à l'émission: (I) d'après Farineau (1938). L'échelle des énergies a été modifiée pour tenir compte de la conversion des kX. en Å.

Courbes relatives à l'absorption, discontinuité et son voisinage immédiat seulement, ramenées à la même échelle: (II) d'après Sandström (1935, 1941); (III) obtenue par l'auteur avec un cristal analyseur de mica, réflexion 002.

La dispersion est environ neuf fois plus grande que sur les Figs. 2 et 3.

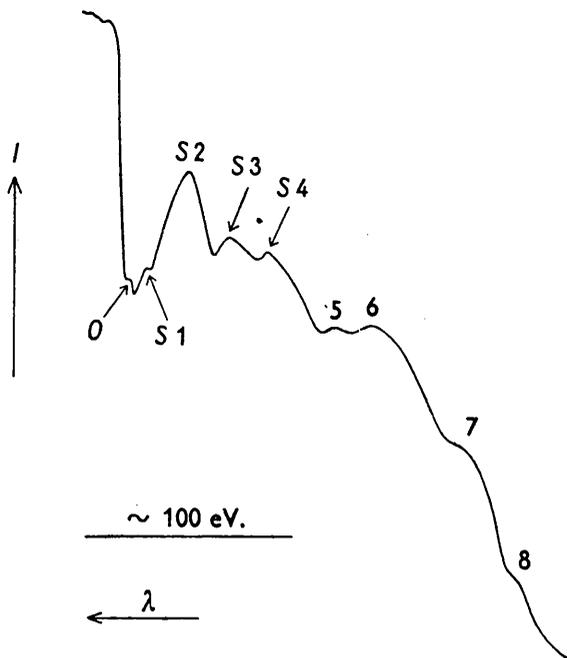


Fig. 2. Courbe d'absorption, à faible dispersion, obtenue avec un cristal analyseur de gypse, montrant les structures d'absorption jusqu'à 170 eV. de la discontinuité. La tache focale était étroite; en l'absence d'absorbant la distribution d'intensité n'était uniforme que sur environ 80 eV. à partir de la gauche.

La dispersion en énergie varie avec la longueur d'onde; l'échelle d'énergie est approximative.

de la discontinuité; les mesures de Sandström s'arrêtaient à 61,5 eV. L'interprétation de ces structures est discutée plus loin; le Tableau 1 en donne la mesure et le Tableau 2 montre l'identification des maxima d'intensité à l'aide de la théorie de Kronig pour le cube à faces centrées.

Afin de mieux analyser la forme de la discontinuité d'absorption et des structures très voisines, j'ai voulu profiter de la meilleure dispersion donnée par le mica et j'ai pris des spectres avec divers micas en second ordre. Mais il faut être très prudent avant de tirer des

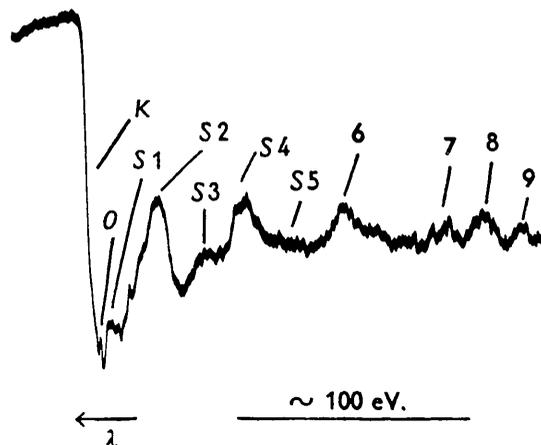


Fig. 3. Microphotogramme d'un spectre d'absorption, obtenu comme dans le cas de la Fig. 2 à l'aide d'un cristal analyseur de gypse. On y voit les structures d'absorption jusqu'à 190 eV. de la discontinuité.

La tache focale longue et homogène donne ici une distribution d'intensité constante sur environ 200 eV. en l'absence d'absorbant. A comparer avec la Fig. 2. La dispersion n'est pas suffisante pour résoudre les structures  $OO$  et  $O$  que montre la Fig. 1.

Tableau 1

Désignation de la structure K	$\Delta$ (eV.)		Structures L d'après Johnston
	Sandström	L'auteur	
$OO$ (raire noire)	—	1,8	
$O$	Max.	—	Max. 2,5
	Min.	6,0	Min. 3,8
$S1$	Max.	9,9	Max. 6,2
	Min.	11,8	Min. 10
$S2$	Max.	27,2	$L_I$
	Min.	35,8	Min. 23
$S3$	Max.	45,4	Max. 30
	Min.	51,9	Min. 39
$S4$	Max.	61,5	Max. 47
	Min.	—	Min. 54
5	Max.	—	Max. 65
	Min.	—	—
6	Max.	—	—
	Min.	—	—
7	Max.	—	—
	Min.	—	—
8	Max.	—	—
	Min.	—	—
9	Max.	—	—
	Min.	—	—

Tableau 2

Cube à faces centrées			Al			
<i>hkl</i>	<i>S</i>	<i>m</i>	$\varepsilon$	$\Delta_{\text{calc.}}$	$\Delta_{\text{obs.}}$	<i>I</i> <sub>max.</sub> No.
200	4	6	9,2	-2,5		
			Discontinuité			
220	8	12	18,4	6,7	(1,8)	OO
311	11	24	25,3	13,6	(3,4)	O
222	12	8	27,6	15,9	9,0	S1
400	16	6	30,8	25,1		
331	19	24	44	32	28,8	S2
420	20	24	46	34		
422	24	24	55	43		
511 } 333 }	27	24 8	62	50	47	S3
440	32	12	74	62		
531	35	48	80	68	63	S4
442 } 600 }	36	24 6	83	71		
620	40	24	92	80		
533	43	24	99	87	85	5
622	44	24	101	89		
444	48	8	110	98		
551 } 711 }	51	24 24	117	105		
640	52	24	120	108	107	6
642	56	48	129	117		
553 } 731 }	59	24 48	136	124	?	
800	64	6	147	135		
733	67	24	154	142		
820 } 644 }	68	24 24	156	144	147	7
822 } 660 }	72	24 12	166	154		
751 } 555 }	75	48 8	172	160		
662	76	24	175	163	169	8
840	80	24	184	172		
911 } 753 }	83	24 48	191	179		

conclusions sur l'absorption de l'aluminium métallique d'après ces spectres, à cause de la présence d'aluminium dans le mica lui-même. Pour déterminer le rôle de l'aluminium lié dans le réseau du mica analyseur, j'ai étudié indépendamment, à l'aide de techniques décrites dans mon précédent mémoire, deux autres spectres: (1) le spectre d'absorption de l'aluminium présent dans des micas de même origine que le mica courbé analyseur; pour cela, on emploie une fenêtre de lithium, par exemple, et une lamelle très mince de mica comme absorbant, le cristal analyseur étant un gypse; (2) le spectre d'un rayonnement continu donné par le mica analyseur, en l'absence d'aluminium métallique, dans la même région de longueur d'onde et dans les mêmes conditions d'expérience que lorsque ce mica sert pour enregistrer le spectre d'absorption de l'aluminium métallique.

Les résultats de cette étude annexe seront rapportés séparément. Il en résulte que l'on peut utiliser le mica comme cristal analyseur pour observer la discontinuité de l'aluminium métallique et son voisinage immédiat, jusqu'à environ 7 eV.; au-delà, le spectre observé résulte de la superposition du spectre du métal et

d'effets propres au mica. Les courbes microphotométriques des clichés dus à des micas analyseurs sont en bon accord avec les courbes relatives aux clichés dus à des gypses analyseurs, quant au voisinage de la discontinuité. Mais les micas révèlent l'existence de deux raies noires (ou minima d'absorption) notées ici OO et O, alors que les gypses ne montrent nettement que la raie O. La courbe III de la Fig. 1 montre l'allure de la chute totale d'intensité; elle s'étend sur environ 7 eV.; puis l'intensité remonte et dessine le premier maximum observé par Sandström, S1. La chute initiale d'intensité est abrupte et beaucoup plus étroite: sa largeur brute, dans les conditions d'expérience, est de 1,5 à 2 eV. seulement. C'est aussi la largeur de la discontinuité d'émission enregistrée sur les mêmes clichés, comme indiqué. Cette largeur résulte, entre autres, du pouvoir de résolution du spectrographe; mais aussi de la largeur propre du niveau K de l'aluminium. On remarquera que la déformation de la courbe de décroissance d'intensité signalée par Sandström comme due aux réflexions 220 est résolue en deux maxima d'intensité. Une étude théorique de la deuxième zone de Brillouin dans l'aluminium per-

Tableau 3

	$\Delta_{\text{exp.}}$ (eV.)	$\varepsilon_{\text{exp.}}$	$S_{\text{calc.}}$	$S$	$hkl$
OO	1,8	13,5	5,8	—	
O	3,4	15,1	6,5	((8))	220
S1	9,0	20,7	8,9	(11)	311
S2	28,8	40,5	17,4	(19-20)	331-420
S3	47	59	25,4	24-27	422-511-(333)
S4	63	75	32,2	32-35-36	440-531-442-(600)
5	85	97	41,7	40-43-44	620-533-622
6	107	119	51,2	51-52-56-(59)	551-711-640-642-(553-731)
7	147	159	68,4	67-68-72	733-820-644-822-660
8	169	181	77,8	75-76-80-83	751-(555)-662-840-911-753

mettrait de dire si l'existence de ces maxima peut se comprendre dans la théorie simple des bandes. Dans cette théorie, la courbe expérimentale donne des informations sur la distribution des états inoccupés de la deuxième zone, pour les fonctions d'onde à caractère  $p$  (puisque'il s'agit du spectre  $K$ ,  $1s$ ).

L'interprétation des structures d'absorption suivantes peut se faire dans la théorie simple initialement due à Kronig qui s'applique facilement au cas d'une structure cristalline cubique (Cauchois, 1948):

Les minima d'absorption doivent se trouver au voisinage des énergies correspondant à des longueurs d'onde, associées aux électrons, telles qu'il y aurait 'reflexion sélective', sous incidence normale, sur les différents plans dont le facteur de structure n'est pas nul. D'après la relation simple entre les constantes réticulaires et le côté de la maille: l'arête  $a=4,049 \text{ \AA}$  dans l'aluminium, on calcule très facilement les énergies  $\varepsilon$  en fonction de la somme  $S$  des carrés des indices des réflexions possibles. On ne doit ici tenir compte que des triplets d'indices tous pairs ou tous impairs, puisqu'il s'agit d'un cube à faces centrées. On doit s'attendre à une contribution importante des réflexions correspondant à des multiplicités élevées dans le cristal d'aluminium. On peut donc obtenir *a priori* une localisation approximative probable des structures d'absorption; elle ne tient pas compte des 'règles de sélection'. On obtient ainsi les indications du Tableau 2. Elles ne donnent pas les largeurs des bandes interdites, mais seulement leur localisation approximative, d'autant meilleure, sans doute, que l'énergie est plus élevée.

Inversement, on peut calculer  $S$  à partir des maxima d'intensité observés sur le spectre, en portant dans la relation ci-dessus les valeurs expérimentales des énergies. C'est ce que donne le Tableau 3. Dans la colonne marquée  $\Delta$ , figurent les distances entre chaque bande sombre (ou maximum d'intensité lu sur enregistrement photométrique) et la discontinuité d'absorption (point d'inflexion de la chute principale d'intensité). Dans la troisième colonne, on trouve les énergies  $\varepsilon$  obtenues en ajoutant aux  $\Delta$  la largeur de la bande d'émission, afin de rapporter les énergies au potentiel moyen des électrons de vitesse nulle dans le cristal. La colonne suivante donne les valeurs, apparemment non entières, de  $S$  calculées d'après  $S = 0,43\varepsilon$ . A l'aide du Tableau 2, on en a rapproché les valeurs vraisemblables

de  $S$ , d'où les indices des réflexions en jeu. On remarquera un bon accord sur les mesures et les interprétations, avec les résultats de Sandström qui sont étendus à quatre nouvelles bandes.

On ne sait rien sur la largeur théorique des bandes d'énergie 'interdites' dans l'aluminium; on sait seulement qu'elle doit décroître quand  $S$  augmente; mais très probablement les bandes inoccupées 'permises' se recouvrent. La largeur observée pour les structures d'absorption peut comprendre un élargissement important provenant de la diminution des vies moyennes par des phénomènes de choc pour les électrons. Ceci s'applique aux structures d'absorption de n'importe quel solide.

N. F. Mott a donné des raisons de croire que les structures d'absorption des isolants devraient comporter des maxima d'absorption débutant par une croissance abrupte, c'est-à-dire des maxima d'intensité à bord abrupte vers les grandes fréquences (Cauchois & Mott, 1949). Les arguments ne s'appliquent pas aux métaux.

On remarque cependant que les structures de l'aluminium se présentent comme dissymétriques. Celle située vers 29 eV. de la discontinuité, surtout, tombe brusquement vers les grandes énergies, ce que l'on devait comprendre. Il en est de même pour les structures d'absorption d'autres métaux. On en trouvera ailleurs\* une interprétation possible, basée sur la probabilité relative des phénomènes de chocs avec transferts d'énergie sans rayonnement, tenant compte des variations de la densité des états en fonction de l'énergie, pour les électrons du métal.

La courbe d'absorption de l'aluminium dans la région des discontinuités  $L$  qui se situent vers 170  $\text{\AA}$ , a été étudiée par Johnston (1939) à l'aide d'un réseau concave. Le rayonnement incident était dû à l'étincelle condensée sous vide, entre électrodes de cuivre. J'ai relevé, sur la courbe publiée par cet auteur, les positions des maxima et des minima d'absorption. Au voisinage de  $L_{II, III}$ , comme il fallait s'y attendre selon les règles de sélection, il n'y a pas coïncidence entre les maxima d'absorption  $L$  et  $K$ ; il semble plutôt qu'à un maximum  $K$  se substitue un minimum  $L_{III}$ , ce qui est compréhensible. Au-delà de 15 eV. environ, distance à laquelle Johnston place  $L_I$ , au

\* Exposé au Congrès de Madison, Octobre 1950.

contraire, on constate une bonne correspondance entre les structures d'absorption  $K$  et  $L$ ; cependant, si  $L_I$  est bien observable avec ses propres structures, ce qui est douteux, on peut penser que les variations d'absorption observées dans le spectre  $L$  sont dues essentiellement à  $L_{III}$ , et en tous cas surtout aux transitions  $2p$ . On voit donc qu'à partir d'une vingtaine d'eV., la structure cristalline intervient presque exclusivement pour localiser les bandes d'énergie à forte et à faible densité, alternativement.

Il a semblé intéressant de comparer les résultats de cette nouvelle analyse du spectre  $K$  d'absorption de l'aluminium avec ceux obtenus dans notre laboratoire pour le nickel et le cuivre (Cauchois & Mott, 1949; Cauchois & Manesco, 1950)\* qui cristallisent aussi dans le système cubique à faces centrées. Le Tableau 4

Tableau 4

Scalc. d'après $\Delta_{exp}$ .			Cu	$S$ pour cube à faces centrées
Al	Ni			
5,8	( $K_2$ )		( $K_2$ )	
6,5				
8,9	9,1	$RN$	8,7	8-11
	13,6	$\alpha$	13,4	(12-16)
17,4	19,8	$\beta I$	20,4	19-20
	25,7	$\beta II$	26,6	24-27
25,4				
32,2				32-35-36
41,7	43,2	$\gamma I$	42,9	40-43-44
51,2	51,1	$\gamma II$	49,5	51-52-56
				59
68,4	65,0	$\delta$	64,0	67-68-72
77,8	77,9	$\varepsilon$	76,8	75-76-80

résume les faits d'expérience. Il montre les valeurs calculées pour  $S$  à partir des maxima d'intensité observés dans les spectres de Al, Ni et Cu, à l'aide des données suivantes:

	$\alpha$ (Å)	Scalc.	$\varepsilon = \Delta + \varepsilon_0$
Al	4,04 <sub>3</sub>	0,43 $\varepsilon$	$\varepsilon = \Delta + 11,7$ eV.
Ni	3,52 <sub>4</sub>	0,33 $\varepsilon$	$\varepsilon = \Delta + 6$
Cu	3,61 <sub>5</sub>	0,34 <sub>6</sub> $\varepsilon$	$\varepsilon = \Delta + 5$

Les valeurs adoptées pour  $\varepsilon_0$  sont déduites des spectres d'émission ( $K$  pour Al,  $L$  pour Ni et Cu).

Entre les colonnes relatives au nickel et au cuivre, sont indiquées les désignations usuelles des structures d'absorption en question pour ces métaux. Les exposants I et II qui suivent les lettres  $\beta$  et  $\gamma$  ont été employées ici pour montrer que les maxima  $\beta$  et  $\gamma$ , souvent mesurés par d'autres auteurs, ont été résolus chacun en deux maxima. Une notation générale pourrait être établie et adoptée pour tous les métaux du cube à faces centrées, par exemple, après identification des structures par rapport aux plans cristallins.

On remarque la grande analogie entre Ni et Cu; l'analogie est moins étroite avec Al. Ainsi, la structure

de l'aluminium située à 28,8 eV. de la discontinuité ( $S = 17,4$ ), très intense et non résolue, s'observe à la place des deux structures  $\alpha$  et  $\beta^I$  de Ni et Cu; on pourrait y voir le rôle de différences d'élargissement par chocs, d'un métal à l'autre. La structure située à 63 eV. n'a pas de correspondant pour Ni et Cu. Le maximum d'intensité à attendre pour  $S = 59$  n'apparaît dans aucun de ces trois cas. Ces exceptions mises à part, on voit que toutes les valeurs de  $S$  à attendre, pour lesquelles le facteur de multiplicité des plans cristallins en jeu est grand, semblent contribuer à donner des minima d'absorption, donc des maxima d'intensité observables: pour le voir, il suffit de se reporter au Tableau 2 dont les trois premières colonnes concernent le cas général du cube à faces centrées, tandis que les suivantes se réfèrent au cas particulier de l'aluminium. Ces maxima se séparent les uns des autres pour des valeurs faibles du facteur de multiplicité. Il n'y a exception dans les trois cas: Al, Ni, Cu que pour  $S = 59$ , ce qu'il est difficile de comprendre.

L'étude comparée des premières structures d'absorption de l'aluminium n'est pas possible ici; elles s'étendent en effet sur une distance énergétique qui reste comprise dans la chute globale d'intensité formant l'ensemble de la discontinuité  $K$  du nickel ou du cuivre. Cela tient en partie à une largeur propre plus petite du niveau  $K$  pour l'aluminium, et à une différence de dispersion. En effet, on a par exemple, dans les cas d'expérience, 4,5 eV. mm.<sup>-1</sup> dans la région de 8 Å (Al  $K$ ) pour 002 du mica à 25 cm. et 39 eV. mm.<sup>-1</sup> dans la région de 1,4 Å (Cu  $K$ ) pour 402 du mica à 40 cm.

Ruthemann (1941) avait analysé le spectre des vitesses d'électrons, d'énergie incidente déterminée, comprise entre 3 et 8 keV., après leur passage à travers des feuilles très minces d'aluminium (100 Å d'épaisseur). Il a trouvé que ce spectre présente une structure fine, c'est-à-dire qu'il présente des maxima et des minima très nets du nombre des électrons transmis, en fonction de la perte d'énergie; la position de ces maxima et minima ne dépend que de la perte d'énergie et non de l'énergie incidente. Ruthemann a publié pour l'aluminium une courbe correspondant à une énergie incidente de 5,3 keV.; elle donne, en unités arbitraires, la variation du nombre des électrons transmis en fonction de la perte d'énergie  $V$ . J'ai relevé sur cette courbe les valeurs approximatives pour lesquelles se produisent les maxima du nombre d'électrons transmis. Ces valeurs sont données dans le petit Tableau ci-dessous. J'en ai rapproché les valeurs des quantités  $\Delta$ , définies ci-dessus, mesurées sur le spectre d'absorption  $K$ . On est frappé par l'analogie de ces deux séries de valeurs:

$V$ (eV.)	15	32	47	63	82
$\Delta$ (eV.)	9	29	47	63	85

La position des minima est moins facile à lire sur la courbe de Ruthemann; mais ils correspondent assez

\* Depuis cette dernière publication, nous avons dédoublé le maximum  $\beta$  du cuivre, avec les valeurs suivantes:

$$\Delta \text{ pour } \beta^I = 54 \text{ eV.}; \text{ pour } \beta^{II} = 72 \text{ eV.}$$

bien, alternativement, aux minima d'intensité sur le spectre X d'absorption.

Si ces coïncidences ne sont pas fortuites\*, on peut en conclure que le spectre des électrons transmis décrit, d'une manière approchée, la densité des états d'excitation pour les électrons de conductibilité dans l'aluminium. Les pertes d'énergie discrètes ainsi observées par Ruthemann dans l'aluminium correspondraient à l'excitation d'électrons de la bande de conductibilité de ce métal vers les bandes inoccupées permises, de grande densité, révélées aussi par les structures d'absorption X, ce qui est très compréhensible. Une analyse plus fine du phénomène observé par Ruthemann devrait montrer le rôle de la distribution des électrons du métal dans la bande de conductibilité.

Dans d'autres expériences sur le collodion, il semble que Rutheman (1942) ait pu observer l'excitation d'électrons K du carbone, de l'oxygène et de l'azote.

Pour conclure, nous voyons que le dépouillement et l'analyse comparée des variations du coefficient d'absorption en fonction de la structure cristalline des métaux, est relativement facile dans le cas du système cubique. La localisation expérimentale des minima d'absorption a son importance dans le cadre de l'étude générale des solides; elle peut avoir son intérêt

\* L'accord est plutôt moins bon avec des mesures annoncées comme plus précises par Ruthemann (1948) et Lang (1948).

pour l'analyse fine de phénomènes divers où intervient la propagation des électrons dans ces cristaux.

*Note sur épreuves, 25 mars 1952.* Tomboulain & Pell (1951) ont repris l'analyse du spectre d'absorption L de l'aluminium jusqu'à 80 eV. de  $L_{II, III}$ . Si l'on en néglige le début, leur courbe Fig. 5 est en accord avec nos résultats, le minimum S 3 étant peut-être dédoublé.

#### Références

- CAUCHOIS, Y. (1948). *Les Spectres de Rayons X et la Structure Électronique de la Matière*. Paris: Gauthier-Villars.
- CAUCHOIS, Y. & MANESCO, I. (1950). *J. Chim. phys.* **47**, 892.
- CAUCHOIS, Y. & MOTT, N. F. (1949). *Phil. Mag.* (7), **40**, 1260.
- CAUCHOIS, Y. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 348.
- DAS GUPTA K. (1946). *Indian J. Phys.* **20**, 226.
- FARINEAU, J. (1938). *Ann. Phys. Paris* (11), **10**, 20.
- JOHNSTON, J. E. (1939). *Proc. Camb. Phil. Soc.* **35**, 108.
- LANG, W. (1948). *Optik*, **3**, 233.
- MUNIER, J. H., BEARDEN, J. A. & SHAW, C. H. (1940). *Phys. Rev.* **58**, 537.
- RUTHEMANN, G. (1941). *Naturwissenschaften*, **29**, 648.
- RUTHEMANN, G. (1942). *Naturwissenschaften*, **30**, 144.
- RUTHEMANN, G. (1948). *Ann. Phys. Lpz.*, **2**, 113.
- SANDSTRÖM, A. (1935). *Nova Acta Soc. Sci. upsal.* (4), **9**, No. 11.
- SANDSTRÖM, A. (1941). *Ark. Mat. Astr. Fys.* **28A**, No. 12.
- TOMBOULAIN, D. H. & PELL, E. M. (1951). *Phys. Rev.* **83**, 1196.

*Acta Cryst.* (1952). **5**, 356

## An X-ray Study of Boron Nitride

BY R. S. PEASE

*Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Didcot, England*

(Received 23 July 1951 and in revised form 5 November 1951)

The crystal structure, accurate unit-cell dimensions, and the thermal expansion of boron nitride are established. The presence of packing faults is shown, and the similarity of boron nitride to graphite in this and other respects is demonstrated. The nature of the B-N bond is discussed in terms of two possible models.

### Introduction

The properties of boron nitride are interesting from several points of view. It has one of the simplest layer structures known and, as is shown below, it exhibits a unique form of layer packing. Geometrically, the structure is very similar to that of graphite, and the overall resemblance is strengthened by the fact that in the periodic table boron and nitrogen are adjacent to carbon. It is therefore notable that the electrical

properties of boron nitride are wholly different from those of graphite.

Boron nitride is one of the very few boron compounds known to have a simple crystal structure, and it is thus of importance to the study of the stereochemistry of boron, particularly as the structure of the element itself is unknown. Furthermore, the nature of the B-N bond in boron nitride is at present the subject of conflicting views.