

Étude Théorique et Expérimentale du Facteur de Température et de l'Extinction dans la Blende

PAR ANDRÉ AUTHIER

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

(Reçu le 19 septembre 1955)

The coefficients of the dynamic Fourier matrix have been determined for a crystal of zincblende, and the secular equation has been solved for the directions [100], [111] and [110]. In terms of two hypotheses two possible frequency distributions have been calculated. These both lead to values of the specific heat in good agreement with experiment, but give different values for the temperature factor. Absolute measurements with an ionization chamber of the intensities of reflexion from a powder without extinction enable a choice to be made between the two frequency distributions. By comparing the intensities of the same reflexions from two powders of known particle size, it is shown that zincblende is a mosaic crystal and that the maximum size of the crystallites is 0.45μ .

Introduction

Pour calculer théoriquement le facteur de température, nous avons repris la dynamique du réseau selon Born (1942-3) en ne tenant compte que des forces d'interaction entre *premiers voisins* et entre *deuxièmes voisins*. Les notations utilisées sont celles de Begbie & Born (1947).

1. Étude théorique de la dynamique d'un cristal de blende

1. Dénombrement des coefficients atomiques et expression de la matrice de Fourier

Si l est un indice reliant la position d'un atome à l'atome pris comme origine, à chaque atome est associée une matrice 6×6 , dont les éléments sont les *coefficients atomiques*. Ces quantités sont proportionnelles aux composantes du tenseur des forces de rappel. Comme ce tenseur est symétrique, on a :

$$\begin{vmatrix} D_{ij,11}^l & D_{ij,12}^l \\ D_{ij,21}^l & D_{ij,22}^l \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} D_{ji,11}^{-l} & D_{ji,21}^{-l} \\ D_{ji,12}^{-l} & D_{ji,22}^{-l} \end{vmatrix}.$$

On voit que les matrices 6×6 se décomposent en quatre sous-matrices 3×3 . Les deux sous-matrices de la diagonale principale correspondent à des interactions Zn-Zn et S-S, c'est-à-dire entre deuxièmes voisins. Les deux autres sous-matrices correspondent à des interactions Zn-S et S-Zn, c'est-à-dire entre premiers voisins.

La simplification des matrices se fait indépendamment pour chaque groupe de sous-matrices, en utilisant le fait qu'elles sont invariantes dans les transformations du groupe des symétries qui ramènent l'édifice cristallin sur lui-même: si $D_{kk'}^l$ est l'une de ces sous-matrices elle est égale à sa transformée dans l'une des opérations T du groupe:

$$||D_{kk'}^l|| = T \cdot ||D_{kk'}^l|| \cdot \tilde{T}.$$

Les opérations de symétrie ponctuelle qui ramènent l'édifice cristallin sur lui-même sont:

$$3\bar{A}_4, 4A_3, 6M.$$

Les considérations de symétrie permettent de réduire le nombre des coefficients atomiques à 2 pour les premiers voisins (α et β) et à 6 pour les deuxièmes voisins (λ_1, μ_1, ν_1 et λ_2, μ_2, ν_2). Nous appellerons m la moyenne arithmétique des masses m_1 et m_2 des atomes de zinc et de soufre.

Si l'on suppose que les forces d'interaction entre deuxièmes voisins sont centrales au sens de Born, on peut réduire encore le nombre des coefficients atomiques; il vient:

$$\lambda_1 = \lambda_2 = 0, \quad \mu_1 = \nu_1, \quad \mu_2 = \nu_2.$$

On peut alors calculer les éléments de la matrice dynamique de Fourier d'après la relation:

$$D_{i,j,kk'}^q = \sum_l D_{i,j,kk'}^l \exp \{-2\pi i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}^l)\},$$

où \mathbf{q} est le vecteur d'onde.

2. Calcul des constantes atomiques à partir des constantes élastiques et de la fréquence Raman

Le passage à la limite pour les petits nombres d'onde donne des relations entre constantes élastiques et coefficients atomiques:

$$\begin{aligned} c_{11} &= \frac{1}{2a} \left[\alpha + 4 \left(\mu_1 \frac{m}{m_1} + \mu_2 \frac{m}{m_2} \right) \right], \\ c_{44} &= \frac{1}{2a} \left[\alpha - \frac{\beta^2}{\alpha} + 2 \left(\mu_1 \frac{m}{m_1} + \mu_2 \frac{m}{m_2} \right) \right], \\ c_{12} &= \frac{1}{2a} \left[2\beta - \alpha + 2 \left(\mu_1 \frac{m}{m_1} + \mu_2 \frac{m}{m_2} \right) \right]. \end{aligned}$$

Ce système d'équations ne permet pas de séparer les coefficients μ_1 et μ_2 . Il faut donc faire une hypothèse

supplémentaire. Pour tenir compte de l'effet d'écran des gros atomes de soufre, nous négligerons les interactions Zn-Zn devant les interactions S-S, et nous poserons:

$$\mu_1 = 0.$$

L'expression simplifiée de la matrice de Fourier s'écrit alors:

$$\|D_{ij, kk}^q\| = \begin{vmatrix} A & 0 & 0 & C & D & E \\ 0 & A & 0 & D & C & F \\ 0 & 0 & A & E & F & C \\ \hline C^* & D^* & E^* & A'_1 & B'_1 & B'_2 \\ D^* & C^* & F^* & B'_1 & A'_2 & B'_3 \\ E^* & F^* & C^* & B'_2 & B'_3 & A'_3 \end{vmatrix}$$

avec:

$$A = 4 \frac{\alpha}{m},$$

$$A'_1 = 4 \left[\frac{\alpha}{m} + \frac{\mu_2}{m_2} (2 - \cos \pi q_x \cdot \cos \pi q_y - \cos \pi q_x \cdot \cos \pi q_z) \right],$$

$$A'_2 = 4 \left[\frac{\alpha}{m} + \frac{\mu_2}{m_2} (2 - \cos \pi q_y \cdot \cos \pi q_z - \cos \pi q_y \cdot \cos \pi q_x) \right],$$

$$A'_3 = 4 \left[\frac{\alpha}{m} + \frac{\mu_2}{m_2} (2 - \cos \pi q_z \cdot \cos \pi q_x - \cos \pi q_z \cdot \cos \pi q_y) \right],$$

$$B'_1 = 4 \frac{\mu_2}{m_2} \sin \pi q_x \cdot \sin \pi q_y,$$

$$B'_2 = 4 \frac{\mu_2}{m_2} \sin \pi q_x \cdot \sin \pi q_z,$$

$$B'_3 = 4 \frac{\mu_2}{m_2} \sin \pi q_y \cdot \sin \pi q_z,$$

$$C = -\frac{\alpha}{m} [1 + \exp \{-\pi i(q_x + q_y)\} + \exp \{-\pi i(q_y + q_z)\} + \exp \{-\pi i(q_z + q_x)\}],$$

$$D = -\frac{\beta}{m} [1 + \exp \{-\pi i(q_x + q_y)\} - \exp \{-\pi i(q_y + q_z)\} - \exp \{-\pi i(q_z + q_x)\}],$$

$$E = -\frac{\beta}{m} [1 - \exp \{-\pi i(q_x + q_y)\} - \exp \{-\pi i(q_y + q_z)\} + \exp \{-\pi i(q_z + q_x)\}],$$

$$F = -\frac{\beta}{m} [1 - \exp \{-\pi i(q_x + q_y)\} + \exp \{-\pi i(q_y + q_z)\} - \exp \{-\pi i(q_z + q_x)\}].$$

L'équation séculaire admet pour la valeur 0 du nombre d'onde q deux solutions triplement dégénérées:

$$\omega^2 = 0, \quad \omega^2 = 8\alpha/m.$$

La première solution correspond aux ondes acoustiques, et la deuxième à l'effet Raman; on est en droit d'assimiler la fréquence ν que l'on en déduit à la fréquence fondamentale Raman ν_s et l'on a:

$$\alpha = \frac{1}{2} \pi^2 c^2 \nu_s^2 m.$$

La valeur de ν_s est 330 cm.⁻¹ (Fröhlich, 1949; Couture-Mathieu, Mathieu & Poulet, 1952).

On dispose alors de quatre équations pour déterminer les trois coefficients atomiques. Comme la précision des mesures de fréquences Raman est meilleure que celle de la mesure de constantes élastiques, nous n'avons utilisé que les deux constantes élastiques qui sont connues avec la meilleure précision, c_{11} et c_{12} (Bhagavantam & Suryanarayana, 1944):

$$c_{11} = 10,75 \times 10^{11}, \quad c_{12} = 7,20 \times 10^{11} \text{ dyne cm.}^{-2}.$$

On trouve pour les coefficients atomiques:

$$\alpha = 3,67 \times 10^4, \quad \beta = 3,25 \times 10^4, \quad \mu_2 = 0,37 \times 10^4 \text{ dyne cm.}^{-1}.$$

2. Calcul des fréquences et des rapports d'amplitude des atomes pour les ondes se propageant le long des directions [100], [111], [110]

Nous avons résolu complètement l'équation séculaire

$$|D - I\omega^2| = 0$$

dans trois directions particulières afin d'obtenir les variations des fréquences en fonction des nombres d'onde $|\mathbf{q}|$ et des rapports d'amplitude des vibrations des atomes pour chaque onde. Les amplitudes des vibrations des atomes sont:

$$\text{Zinc: } |\mathbf{A}_1| = \frac{1}{\sqrt{m_1}} |\mathbf{Z}_1|; \quad \text{Soufre: } |\mathbf{A}_2| = \frac{1}{\sqrt{m_2}} |\mathbf{Z}_2|.$$

On pose:

$$|\mathbf{A}_1|/c_1 = |\mathbf{A}_2|/c_2 = |\mathbf{A}|, \quad c_1^2 m_1 + c_2^2 m_2 = m_1 + m_2,$$

où $|\mathbf{A}|$ est l'amplitude moyenne que prendraient les atomes s'ils étaient tous identiques.

Les résultats de la résolution de l'équation séculaire pour les trois directions particulières sont représentés sur la Fig. 1. On remarquera que la matrice de Fourier est dégénérée dans les directions [100] et [111] et que les deux vibrations transversales pilotées par le vecteur d'onde sont alors identiques.

3. Calcul du spectre des fréquences

Le long d'une direction donnée, le nombre des ondes dont la fréquence est comprise entre ν et $\nu + d\nu$ est proportionnel à:

$$F(\nu) d\nu = \frac{1}{V} q^2 \frac{dq}{d\nu} d\nu,$$

q étant le nombre d'onde et V le volume de la première zone de Brillouin. Les variations de la fonction F pour la direction [111] sont représentées sur la Fig. 2.

La difficulté réside dans le calcul du spectre des fréquences dans tout l'espace. Dans une première hypothèse de calcul nous avons repris, avec quelques modifications des coefficients numériques, la méthode de Houston (1948) qui suppose une symétrie cubique holoédre, et utilise un développement en harmoniques

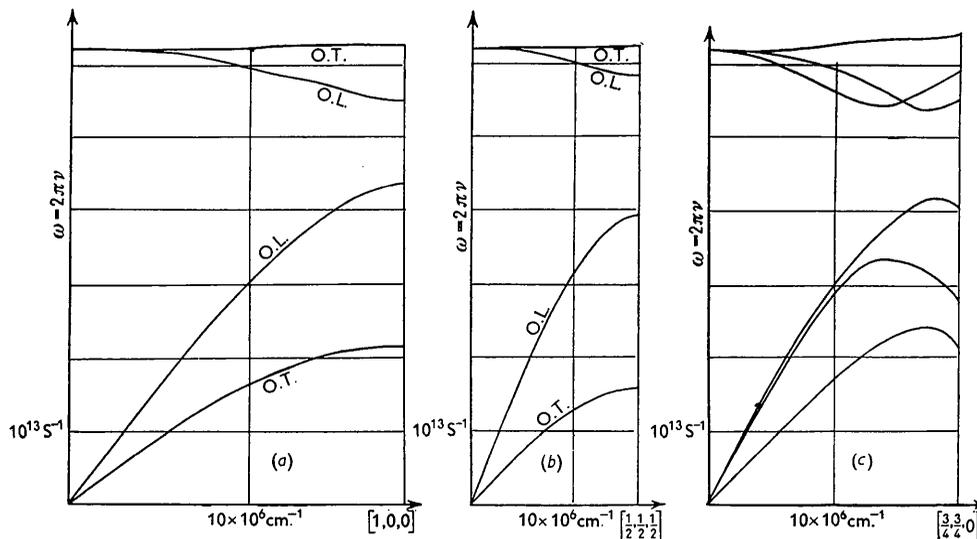


Fig. 1. Courbes de dispersion des fréquences le long des directions (a) [100], (b) [111], (c) [110]. O.T.: ondes transversales; O.L.: onde longitudinale.

sphériques; la fonction de distribution totale prend alors la forme:

$$\mathcal{N}(\nu) = \frac{4\pi}{3,85} \left\{ 1,10 F(\nu)_{[100]} + 0,99 F(\nu)_{[111]} + 1,76 F(\nu)_{[110]} \right\}.$$

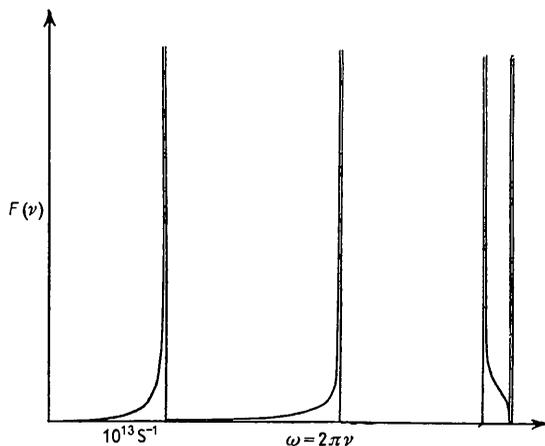


Fig. 2. Courbe de distribution des fréquences le long de la direction [111].

Le calcul conduit à la courbe représentée sur la Fig. 3. Elle a été construite en lisant graphiquement les pentes $dq/d\nu$ sur les courbes de dispersion dans les trois directions particulières. Pour éviter la présence des pics infinis qui rendent malcommode l'utilisation pratique de la courbe, nous l'avons reconstruite en remplaçant dans un intervalle ν_1, ν_2 la fonction $q^2(dq/d\nu)$ par sa valeur moyenne dans l'intervalle, $\frac{1}{3} \cdot (q_2^3 - q_1^3) / (\nu_2 - \nu_1)$. La fonction $\mathcal{N}(\nu)$ a été normalisée à 6:

$$\int \mathcal{N}(\nu) d\nu = 6.$$

Les résultats précédents ont été utilisés pour cal-

culer la chaleur spécifique et le facteur de température de Debye-Waller. Mais comme la détermination ap-

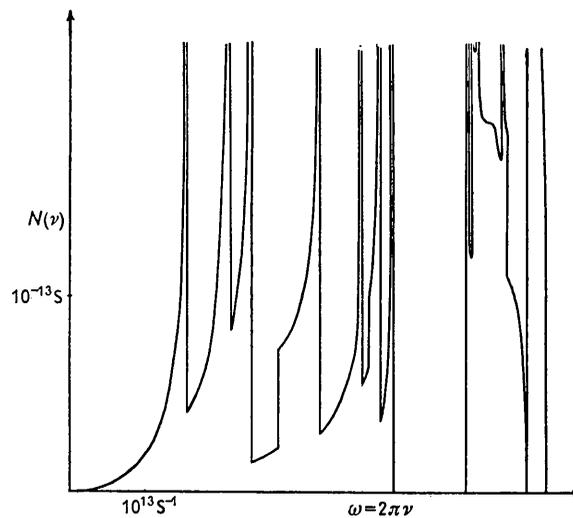


Fig. 3. Spectre des fréquences (méthode de Houston).

prochée du spectre des fréquences a été faite en supposant que la symétrie est celle de l'holoèdrie cubique, il faut bien s'attendre à ce que les résultats correspondants ne soient pas en parfait accord avec les résultats expérimentaux. C'est pourquoi nous avons également effectué les calculs en assimilant la représentation globale à la répartition le long de l'axe [111] qui joue un rôle particulier dans la symétrie du cristal.

4. Calcul de la chaleur spécifique

La chaleur spécifique à volume constant et à la température T° K. pour une molécule-gramme, est la somme étendue à toutes les ondes α des variations des énergies de ces ondes par rapport à la température:

$$C_V = \frac{1}{J} \sum_{\alpha=1}^{6N} \frac{\partial E_{v\alpha, T}}{\partial T} = \frac{6N}{J \cdot k} \frac{\int \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{h\nu/kT} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \mathcal{N}(\nu) d\nu}{\int \mathcal{N}(\nu) d\nu},$$

N est ici le nombre d'Avogadro.

La Fig. 4 compare les résultats du calcul effectué pour trois températures (290, 200 et 100° K.) avec les

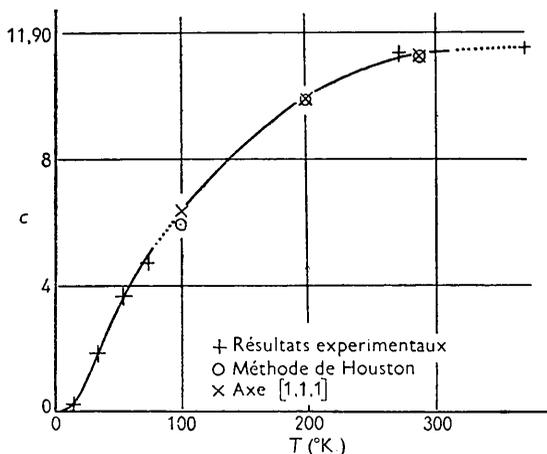


Fig. 4. Chaleur spécifique.

résultats expérimentaux cités dans la littérature (*Handbook of Physics and Chemistry* pour les mesures à température ordinaire, et *Critical Tables* pour les mesures à basse température). On constate un bon accord à la température ordinaire, et un bon raccordement des courbes à basse température. Mais la chaleur spécifique est une grandeur peu sensible à des différences dans la répartition des fréquences, et on obtient des résultats presque identiques pour les deux répartitions utilisées.

5. Application au calcul du facteur d'affaiblissement des réflexions des rayons X

Dans un cristal polyatomique, il y a lieu d'attribuer un facteur de Debye-Waller à chaque élément diffusant. Dans le cas de la blende, l'amplitude réfléchie par un plan (h, k, l) est proportionnelle à :

$$F_{h,k,l} = f_S \exp[-M_S] + f_{Zn} \exp[-M_{Zn}] \times \exp[-\frac{1}{2}\pi i(h+k+l)],$$

où $M_k = B_k (\sin \theta/\lambda)^2$.

Laval (1941) a calculé théoriquement B_k :

$$B_k = \frac{1}{mN} \sum_{\alpha=1}^{6N} \frac{E_{\alpha}}{v_{\alpha}^2} c_{k,\alpha}^2 \cos^2(\mathbf{A}_{\alpha}^k, \mathbf{S}),$$

où E_{α} est l'énergie de l'onde α :

$$E_{\alpha} = h\nu_{\alpha} \left(\frac{1}{e^{h\nu_{\alpha}/kT} - 1} + \frac{1}{2} \right),$$

et $\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0$, \mathbf{s} et \mathbf{s}_0 sont les vecteurs unitaires des rayons incidents et réfléchis.

Le calcul donne les résultats suivants :

(a) Répartition de Houston (en supposant que $\cos^2(\mathbf{A}_{\alpha}^k, \mathbf{S})$ a la valeur moyenne $\frac{1}{3}$) :

$$B_S = 0,718 \times 10^{-16} \text{ \AA}^{-2}, \quad B_{Zn} = 0,357 \times 10^{-16} \text{ \AA}^{-2}.$$

(b) Répartition globale identique à celle de l'axe [111] :

$$B_S = 1,705 \times 10^{-16} \text{ \AA}^{-2}, \quad B_{Zn} = 0,920 \times 10^{-16} \text{ \AA}^{-2}.$$

Les valeurs obtenues avec les deux types de répartition sont très différentes et seuls les résultats expérimentaux permettent de dire quelle est la répartition la plus vraisemblable.

6. Étude expérimentale des réflexions sélectives

Pour comparer les valeurs calculées du facteur de température aux valeurs réelles, nous avons effectué une série de mesures des intensités absolues des réflexions sélectives. Les intensités théoriques sont calculées en prenant les facteurs atomiques donnés par Hartree. D'autre part, pour pouvoir tenir compte des phénomènes d'extinction, les mesures ont été faites sur plusieurs poudres de calibres connus.

Le spectromètre est celui qui a été utilisé par Curien (1952) : tube à anticathode de molybdène et monochromateur à quartz courbé. On reçoit les faisceaux incidents et réfléchis dans une chambre d'ionisation. Les flux sont mesurés avec un électromètre de Lindemann.

Les cristaux de blende sont naturels (Picos de Europa) et ne contiennent pas plus de 0,4% de fer et 0,5% d'étain. Nous avons pulvérisé ces cristaux dans un mortier d'agate, et séparé à l'aide de tamis 300 et 350 une première poudre dont les dimensions moyennes des grains sont comprises entre 40μ et 50μ (*poudre grossière*). La poudre qui avait passé à travers le tamis le plus fin a été broyée dans un concasseur en laiton à billes d'acier après avoir été étendue d'eau pour éliminer les échauffements qui auraient pu produire des tensions internes.

La taille moyenne des grains de cette deuxième poudre, mesurée avec un interféromètre à polarisation, varie entre $0,10\mu$ et $0,20\mu$ (*poudre fine*).

Pour mesurer directement la réflexion intégrée, nous avons pris une fente large à l'entrée de la chambre, la largeur minimum à donner à la fente ayant été déterminée par l'exploration d'une réflexion sélective avec une fente fine.

L'erreur principale sur les intensités absolues vient de la mesure des flux réfléchis. En particulier il y a une forte diffusion par les fines particules qui constituent la poudre. Il a donc fallu faire des séries de mesures croisées, sur les réflexions sélectives, et en dehors d'elles. Par suite de la non isotropie de la répartition des grains de la poudre, il a fallu également faire des séries de mesures en tournant la préparation dans son plan. Au total la précision sur les mesures d'intensité est de 8% à 10%.

1. Étude de la poudre fine et des facteurs de température

Les dimensions des grains de la *poudre fine* sont assez petites pour que l'on puisse supposer que ce sont des cristallites parfaits. Il n'y a pas alors d'extinction secondaire. Si on calcule la réflexion intégrée pour un de ces cristallites, en tenant compte des réflexions multiples, mais non de l'absorption dans le cristallite même, et si on somme à tous les cristallites qui sont en bonne position, on trouve (Darwin, 1923):

$$\frac{i}{I} = \frac{N^2 e^4 \lambda^3 l}{64 \pi m^2 c^4 r \mu} \cdot \frac{F_{(h,k,l)}^2}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \times \left[\frac{th(pq)}{pq} + \cos \theta \frac{th(pq \cos \theta)}{pq} \right],$$

où p est le nombre de plans (h, k, l) dans le cristallite, et

$$q = \frac{N \cdot 2a \cdot \lambda}{\sin \theta} \cdot F_{(h,k,l)} \cdot \frac{e^2}{mc^2}.$$

Afin d'estimer l'ordre de grandeur de la correction à apporter pour tenir compte de l'extinction primaire,

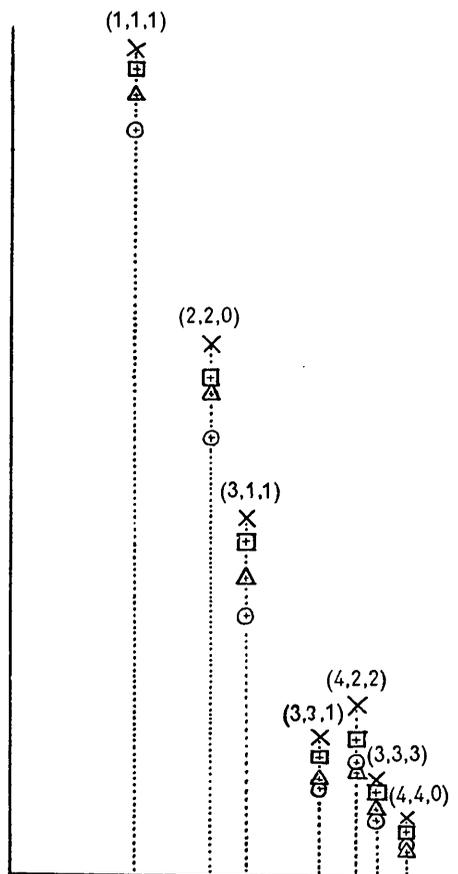


Fig. 5. Intensités absolues. Croix: intensités calculées sans tenir compte du facteur de température; carrés: intensités calculées à partir du facteur de température déduit de la répartition de Houston; triangles: intensités calculées à partir de la répartition le long de [1, 1, 1]; cercles: intensités mesurées.

nous avons calculé $th(pq)/pq$ dans le cas de la réflexion (1, 1, 1), en attribuant au facteur de température la valeur calculée: $th(pq)/pq = 0,98$. Cette correction est négligeable par rapport aux erreurs expérimentales. Sur la Fig. 5 sont portées les valeurs des intensités mesurées de sept réflexions et les intensités théoriques correspondantes.

2. Étude de la poudre grossière et des phénomènes d'extinction

Nous avons comparé les intensités mesurées pour des raies de même indice dans les deux poudres. A part les raies $(2k, 2k, 0)$ qui sont plus intenses pour la *poudre grossière* par suite d'un réarrangement géométrique parallèlement au plan de clivage (1, 1, 0), toutes les autres raies sont moins intenses. Comme le facteur de température est le même, les seules différences d'intensité possibles sont dues à des phénomènes d'extinction.

On peut admettre que les grains de la poudre grossière sont formés d'une mosaïque de petits cristallites parfaits, et chercher une valeur maximum de la taille de ces cristallites. Pour cela, nous avons supposé que l'extinction secondaire dans les grains de la poudre était négligeable, c'est-à-dire, que dans un même grain, le nombre de couches de cristallites est assez réduit pour que les intensités réfléchies par les couches inférieures ne soient pas beaucoup plus faibles que celles réfléchies par les couches supérieures. La valeur qui permet le mieux de retrouver les résultats expérimentaux est $0,45\mu$. Pour cette valeur, on a:

(h, k, l)	(1, 1, 1)	(3, 3, 3)
Intensités observées, poudre fine	$4,01 \times 10^{-5}$	$0,304 \times 10^{-5}$
$th(pq)/pq$	0,786	0,940
Intensités corrigées	$3,15 \times 10^{-5}$	$0,290 \times 10^{-5}$
Intensités observées, poudre grossière	$3,17 \times 10^{-5}$	$0,300 \times 10^{-5}$

Chaque grain contient par suite une centaine de couches de cristallites, et il est fort possible que l'extinction secondaire ne soit pas négligeable. Il faudrait la déterminer en étudiant l'absorption dans un coin, ou en prenant une série de lamelles d'épaisseurs décroissantes.

On peut donc affirmer que la blende a une structure mosaïque, et que la taille maximum des petits cristallites est $0,45\mu$. On rejoint ainsi les conclusions de Sakisaka (1930) qui, en comparant les courbes de réflexions obtenues pour une même raie, d'abord avec un clivage frais, puis avec une surface de clivage travaillée, en avait déduit que la blende est un cristal idéalement imparfait.

7. Conclusion

Nous nous sommes efforcés de préciser et de séparer l'influence de l'extinction et de l'agitation thermique sur les intensités des réflexions sélectives des rayons X sur un cristal de blende, et de retrouver théorique-

ment la part due à l'agitation thermique. Il a été possible de déterminer *quantitativement* l'action de l'extinction primaire et le degré de perfection du cristal (taille maximum des blocs de la mosaïque: $0,45\mu$); il resterait à voir le rôle de l'extinction secondaire, qui est moins important.

Les principales difficultés théoriques ont été rencontrées dans la recherche d'une approximation du spectre des fréquences. Le calcul de la chaleur spécifique, grandeur peu sensible à des variations du spectre des fréquences, a donné des résultats en bon accord avec l'expérience, mais n'a pas permis de faire un choix entre les deux approximations essayées. Les résultats obtenus pour le facteur de température ne concordent pas et la comparaison avec les résultats expérimentaux montre que c'est une répartition identique à celle de l'axe [111] qui est la plus proche de la véritable répartition, mais on peut penser que le calcul complet du spectre des fréquences en résolvant l'équation séculaire pour un grand nombre de points permettrait de diminuer encore l'écart entre les intensités calculées et mesurées. Néanmoins il est vraisemblable qu'il restera toujours un certain écart, en effet les intensités théoriques ont été évaluées à partir des facteurs atomiques de Hartree qui ont été calculés en supposant une symétrie sphérique de la répartition de

la densité électronique autour des noyaux, ce qui est certainement inexact. On peut donc penser qu'il serait possible de déterminer à partir de cet écart résiduel la répartition de la densité électronique dans la blende.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Paris sous la direction de Monsieur H. Curien.

Bibliographie

- BEGBIE, G. H. & BORN, M. (1947). *Proc. Roy. Soc. A*, **188**, 179.
 BHAGAVANTAM, S. & SURYANARAYANA, D. (1944). *Proc. Indian Acad. Sci. A*, **20**, 304.
 BORN, M. (1942-3). *Rep. Progr. Phys.* **9**, 294.
 COUTURE-MATHIEU, L., MATHIEU, J. P. & POULET, H. (1952). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **234**, 1761.
 CURIEN, H. (1952). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **75**, 197, 343.
 DARWIN, C. G. (1923). *Phil. Mag.* (6), **43**, 800.
 FRÖHLICH, H. (1949). *Theory of dielectrics*. Oxford: Clarendon Press.
 HOUSTON, W. V. (1948). *Rev. Mod. Phys.* **20**, 161.
 LAVAL, J. (1941). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **64**, 1.
 SAKISAKA, Y. (1930). *Proc. Phys.-Math. Soc. Japan*, **12**, 189.

Acta Cryst. (1956). **9**, 416

The Thermal Expansion of Sodium Chloride and Some Other Alkali Halides at High Temperatures

BY H. F. FISCHMEISTER

Institute of Chemistry, University of Uppsala, Uppsala, Sweden

(Received 12 December 1955)

X-ray measurements of the thermal expansion of NaCl up to the melting point are reported. Within experimental error, the expansion of the lattice agrees with the macroscopic dilatation, and it is shown that the number of lattice defects present at the melting point cannot be expected to cause a positively detectable difference between them.

The observed non-linearity of the thermal expansion of the alkali halides is shown to be in accord with established lattice-dynamical theory and not to be caused by lattice defects.

Introduction

As a preliminary to cell-constant measurements of the high-temperature modifications of the alkali sulfates (Fischmeister & Lindqvist, 1954) and the alkali nitrates (Fischmeister, 1956), a number of calibration runs with NaCl were made to determine the eccentricity error of the camera as a function of temperature. The apparatus employed was designed for survey rather than for precision work. However, since no X-ray measurements of the high-temperature thermal expansion of sodium chloride seem to have been pub-

lished, the data derived from these runs are reported below.

Such measurements appeared desirable also from a theoretical point of view because of the suspected contribution of lattice defects to the thermal expansion, to which certain reported discrepancies between dilatometric and X-ray measurements have been ascribed (for a recent review of the literature, see Jost, 1952). For KBr and KI, Connell & Martin (1951) showed that no measurable contribution of lattice defects could be ascertained in the temperature range