

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 61 (1988)
Heft: 5

Artikel: Diffraction et microscopie électroniques sur des petits grains métalliques: effets de taille. II, Facteur de Debye-Waller de l'or
Autor: Solliard, C. / Flüeli, M. / Borel, J.-P.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-115969>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 17.11.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Diffraction et microscopie électroniques sur des petits grains métalliques: Effets de taille.

II. Facteur de Debye–Waller de l'or

By C. Solliard, M. Flüeli et J.-P. Borel

Institut de Physique Expérimentale, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne,
1015 Lausanne, Suisse

(9. II. 1988)

Abstract. Thermal atomic vibrations in small gold particles of various sizes (3–15 nm in diameter) are investigated by measuring the changes in the surface of peaks from powder electron diffraction pattern profiles as a function of specimen temperature in the range 130–623 K. The measured Debye–Waller factors are interpreted by considering two classes of atoms: bulk and surface atoms. The mean square amplitude of vibration for surface atoms is nearly twice that of bulk atoms. The size effect is found to be temperature dependent: the smaller the particle diameter, the higher the mean square atomic vibration increase with temperature.

I. Introduction

Dans l'article précédent [1] (noté I dans la suite), nous avons analysé la structure cristallographique des grains d'or et de platine, et plus particulièrement l'apparition de structures 'anormales' pour les grains d'or de très petite taille. Dans cet article, nous présentons des résultats concernant un autre effet de taille: la modification des propriétés vibrationnelles des atomes dans des petits grains d'or.

L'environnement particulier des atomes situés à ou près de la surface d'un solide leur confère des propriétés vibrationnelles spécifiques. Le fait que les atomes de surface soient moins liés que les atomes du solide massif permet de prévoir une augmentation du carré moyen de leur amplitude de vibration $\langle u^2 \rangle$, paramètre relativement facile à mesurer. Les calculs de dynamique du réseau, dans l'approximation harmonique ou quasi-harmonique, ainsi que les calculs par dynamique moléculaire incluant les effets anharmoniques aboutissent à une augmentation d'un facteur 2 à 4 de $\langle u^2 \rangle$ à la surface; bien que ces calculs soient généralement basés sur un potentiel d'interaction du type Lennard–Jones, ils donnent des résultats qualitativement en bon accord avec les mesures LEED (Low Energy Electron Diffraction) sur des surfaces métalliques (pour une revue des divers modèles de calcul des propriétés vibrationnelles des surfaces et des résultats expérimentaux obtenus par LEED, voir les références [2–5]).

Dans le cas de petits grains métalliques de dimension suffisamment petite (typiquement inférieure à 20 nm) pour que la surface y joue un rôle important, les mesures de diffraction des neutrons [6], des rayons-X [7–10] et des électrons [11, 12] convergent vers une augmentation de $\langle u^2 \rangle$ lorsque la taille des grains diminue. Les résultats de ces travaux sont cependant difficilement comparables entre eux à cause de la diversité des méthodes employées pour la préparation des échantillons. Nous présentons ici le résultat de mesures de diffraction d'électrons de haute énergie sur des grains d'or isolés, déposés sur un support de carbone amorphe, et de dimension comprise entre 3 et 15 nm. La mesure de la décroissance de l'intensité diffractée en fonction de la température pour plusieurs réflexions de Bragg nous a permis de mettre en évidence une relation entre l'effet de taille et la température.

II. Théorie

Dans le cadre de la théorie cinématique de la diffraction, l'intensité diffractée par un cristal est donnée par [13]:

$$I(T) = I_0 \exp \left\{ -\beta(h^2 + k^2 + l^2) \Phi \left(\frac{\Theta}{T} \right) T \right\} \quad (1)$$

où T est la température, Θ la température de Debye, $\Phi(\Theta/T)$ la fonction de Debye, qui vaut 1 à mieux que 5% près pour $\Theta/T \leq 1.3$, et h, k, l les indices de Miller de la réflexion considérée. Le paramètre β est relié à la température de Debye Θ et à la composante perpendiculaire au plan diffractant du carré moyen de l'amplitude des vibrations atomiques, $\langle u^2 \rangle$:

$$\beta = \frac{3h^2}{a_0 m k \Theta^2} = \frac{4\pi \langle u^2 \rangle}{a_0^2 T}$$

où a_0 = maille cristalline, m = masse d'un atome, h = constante de Planck, k = constante de Boltzmann.

Pour l'or massif, les valeurs de Θ données dans la littérature sont comprises entre 164 K et 177 K à température ambiante [7, 14–16], ce qui correspond pour β à un spectre qui s'étend de 5.6×10^{-5} à $6.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (noté β^b sur les figures 2, 3 et 4).

La détermination de β à partir d'une expérience de diffraction peut se faire de plusieurs manières:

- '1ère méthode d'analyse': tracé de $\ln \{I(T)\}$ en fonction de $\Phi(\Theta/T)T$; β est alors proportionnel à la pente d'une droite ajustée sur les points expérimentaux.
- Pour une température donnée, mesure de I et comparaison avec l'intensité I_{0c} calculée pour un réseau gelé et sans défaut [9, 8]. Le calcul de I_{0c} pour un petit cristal, dont la structure est souvent différente de celle du métal

massif, est en soit un problème complexe, et cette méthode donne des résultats peu fiables.

- '2ème méthode d'analyse' [17]: pour deux températures T_1 et T_2 , tracé de $\ln \{I(T_2, x)/I(T_1, x)\}$ en fonction de $x = h^2 + k^2 + l^2$. En effet, de la relation (1) on tire, pour deux pics $\{h_1, k_1, l_1\}$ et $\{h_2, k_2, l_2\}$:

$$\ln \left\{ \frac{I(T_2, x_2)}{I(T_1, x_2)} \right\} = \ln \left\{ \frac{I(T_2, x_1)}{I(T_1, x_1)} \right\} - \beta(x_2 - x_1) \left[\Theta \left(\frac{\Theta}{T_2} \right) T_2 - \Theta \left(\frac{\Theta}{T_1} \right) T_1 \right] \quad (2)$$

Dans le domaine de température envisagé ici, $\Phi(\Theta/T)$ est quasi constant et égal à 1, nous l'évaluons en prenant $\Theta = \Theta^b = a_0 K$.

Si le nombre de réflexions mesurables est suffisant, la deuxième méthode permet de déterminer la dépendance de β en fonction de T ; la 1ère méthode ne donne qu'une valeur moyenne de β sur l'intervalle de température envisagé.

III. Echantillons et méthode expérimentale

Une description complète des échantillons et de l'appareillage expérimental a été donnée dans l'article I. L'élargissement des pics de diffraction, dû à la petite taille des grains, ainsi qu'aux nombreux défauts qu'ils contiennent, les rend inséparables; nous avons dû limiter notre analyse des formes de raie à la seule réflexion $\{2, 2, 0\}$. Dans le cas présent, une solution permettant d'exploiter plus complètement la figure de diffraction, consiste à mesurer l'intensité de doublets; en effet, à un facteur multiplicatif près, tout se passe pour l'intensité (surface) d'un doublet $\{h_1, k_1, l_1\}/\{h_2, k_2, l_2\}$ comme pour un pic isolé, à condition de remplacer $x = h^2 + k^2 + l^2$ par [17]:

$$x_{12} = \frac{x_1 + x_2}{2} + \left(\frac{x_1 - x_2}{2} \right) \left(\frac{1 - \chi_0}{1 + \chi_0} \right)$$

où χ_0 , le rapport des intensités des pics constituant le doublet à 0 K, peut être évalué facilement avec une précision suffisante.

Finalement, nous avons mesuré l'intensité du pic $\{2, 2, 0\}$ et des doublets $\{3, 3, 1\}/\{4, 2, 0\}$ et $\{4, 2, 2\}/(\{3, 3, 3\} - \{5, 1, 1\})$, pour 11 paliers de température échelonnés entre 130 K et 623 K. La limite inférieure de 130 K est imposée par des contraintes technologiques (en particulier un vide très poussé doit être assuré dans la région de l'échantillon si on veut éviter que celui-ci ne joue le rôle de piège pour le gaz résiduel); la limite supérieure de 623 K a été choisie de manière à éviter la diminution de l'intensité diffractée due à la fusion prématurée des petits grains d'or [18].

L'intégration de la surface des pics ou des doublets se fait après soustraction du fond continu dû au support de carbone, mesuré sur une zone de l'échantillon non exposée à l'évaporation d'or, suivie de la soustraction d'un fond linéaire tangent aux queues des pics (fond de diffusion thermique continue). La

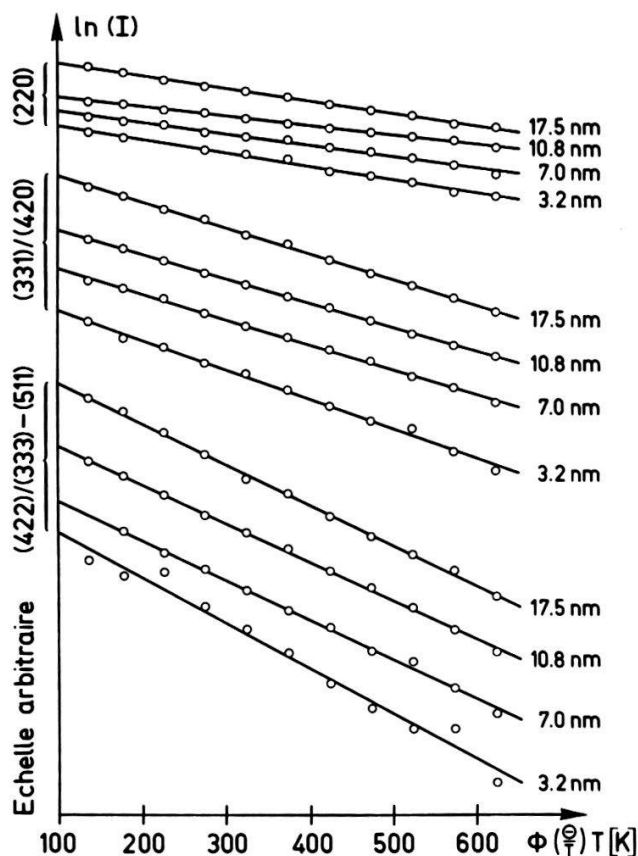


Figure 1
Décroissance logarithmique de l'intensité diffractée en fonction de la température pour les trois pics ou doublets considérés.

reproductibilité de la mesure de l'intensité des pics par cette méthode est d'environ 1%.

IV. Résultats

Pour plusieurs échantillons avec des diamètres D différents, le comportement de $\ln(I)$ en fonction de T est donné à la figure 1 pour les trois pics ou doublets envisagés ici.

1ère méthode d'analyse: La pente des droites ajustées aux sens des moindres carrés sur les points expérimentaux correspondant aux 11 températures de mesure permet de calculer le paramètre β . Les valeurs obtenues pour β sont reportées en fonction du diamètre D des échantillons sur la figure 2.¹⁾ Les trois groupes de mesures correspondant aux trois pics ou doublets indiquent qualitativement le même comportement, soit une augmentation de β lorsque D diminue. Nous avons rendu compte de cet effet de taille, qui est dû principalement à la présence de la surface, en ajustant sur les points expérimentaux des courbes

¹⁾ Note: le calcul des erreurs reportées sur les figures 2, 3 et 4 est donné dans la référence [17].

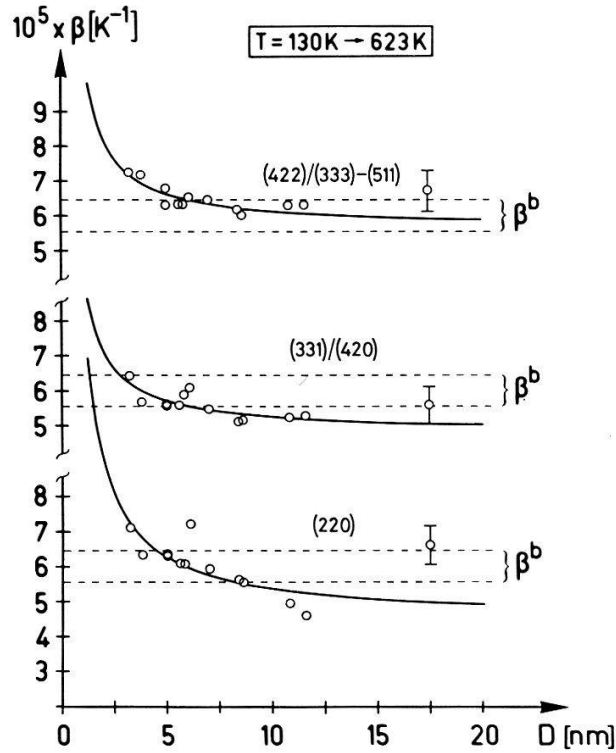


Figure 2
Résultats de la 1ère analyse appliquée à la totalité du domaine de température, de $T = 130 \text{ K}$ à $T = 623 \text{ K}$.

d'équation:

$$\beta^{(hkl)} = \beta_{\infty}^{(hkl)} + b^{(hkl)}/D \quad (3)$$

Nous obtenons:

$$\left. \begin{aligned} \beta_{\infty}^{(220)} &= 4.50 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \\ \beta_{\infty}^{(331)/(420)} &= 4.82 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \\ \beta_{\infty}^{(422)/(333)} &= 5.66 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \end{aligned} \right\} \pm 4.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\left. \begin{aligned} b^{(220)} &= 8.87 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \text{ nm} \\ b^{(331)/(420)} &= 4.56 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \text{ nm} \\ b^{(422)/(333)} &= 4.96 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \text{ nm} \end{aligned} \right\} \pm 2.6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \text{ nm}$$

Si, au lieu de considérer tous les points de $T = 130 \text{ K}$ à $T = 623 \text{ K}$ comme à la figure 1, nous divisons cet intervalle de température en deux parties, la première allant de 130 K à 373 K et la deuxième de 373 K à 623 K , nous obtenons pour le doublet $\{4, 2, 2\}/(\{3, 3, 3\} - \{5, 1, 1\})$ les résultats présentés sur la figure 3. Le fait essentiel qui ressort de cette figure (et que nous observons aussi pour le pic $\{2, 2, 0\}$ et le doublet $\{3, 3, 1\}/\{4, 2, 0\}$) est la diminution drastique de l'effet de taille pour le domaine des basses températures.

2ème méthode d'analyse: dans ce cas, β est obtenu en $T = (T_1 + T_2)/2$ à partir de la mesure des intensités diffractées pour chaque couple de température T_1, T_2 , avec ici $|T_1 - T_2| = 50 \text{ K}$. Comme β est calculé à partir d'une régression sur trois

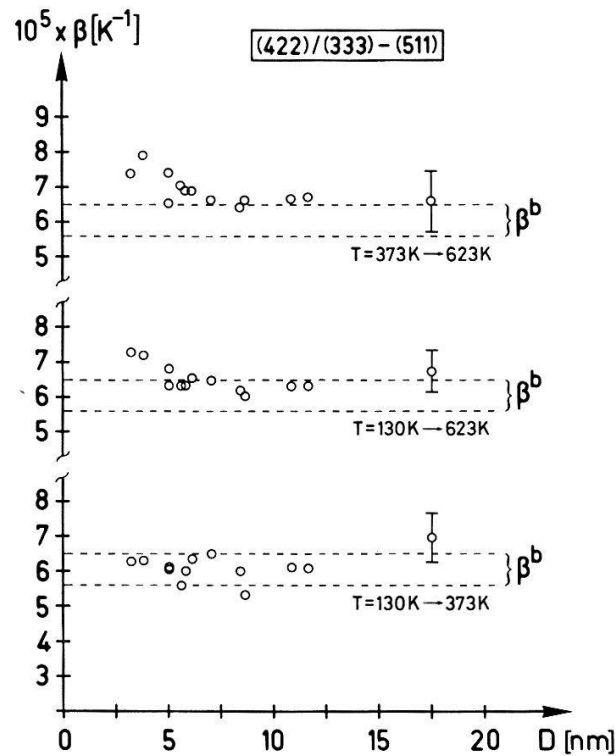


Figure 3
Effet du choix du domaine de température sur les résultats de la 1ère analyse pour le doublet $\{4, 2, 2\}/\{(3, 3, 3) - \{5, 1, 1\}\}$.

valeurs de x seulement (voir relation (2)), il est entaché d'une marge d'erreur importante. C'est pourquoi nous devons nous contenter pour décrire son comportement en fonction de T d'une relation linéaire; si i numérote l'échantillon, on aura:

$$\beta^i(T) = \beta^i(T_0) + d^i(T - T_0) \quad (4)$$

Une telle relation décrit d'ailleurs assez bien ce qui se passe pour le solide massif: la dépendance de β vis-à-vis de la température est liée à l'expansion thermique, via la relation de Grüneisen, et on a alors, pour $T_0 = 300$ K, $\beta^b = 5.6 - 6.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ et $d^b = dB/dT \cong 1.6 \times 10^{-8} \text{ K}^{-2}$ [14, 19-21].

Pour les petits grains, nous obtenons les résultats suivants:

- pour $T_0 = 0$ K, il n'y a pas de corrélation entre $\beta^i(T_0)$ et le diamètre D des échantillons.
- le coefficient de température d^i dépend de D .

Nous posons arbitrairement $d^i(D) = \tau + \delta/D$, soit finalement:

$$\beta(T, D) = \beta_0 + (\tau + \delta/D)T \quad (5)$$

Nous obtenons:

$$\beta_0 = 5.02 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1} \quad \tau = 2.64 \times 10^{-8} \text{ K}^{-2} \quad \delta = 9.3 \times 10^{-8} \text{ K}^{-2} \text{ nm}$$

Nous avons rendu compte des résultats de la 2ème analyse sur la figure 4 pour $T = 130$ K, 380 K et 630 K. Les points expérimentaux correspondent aux

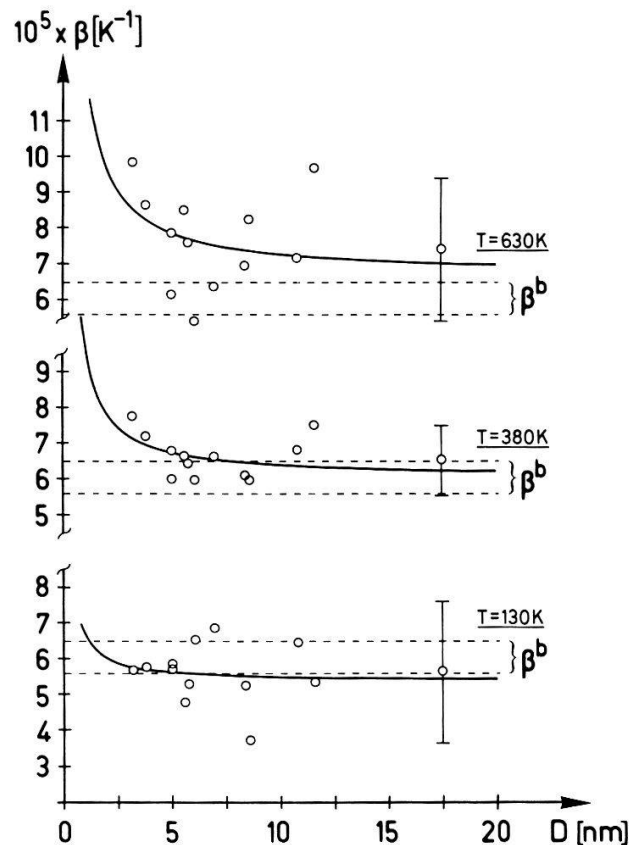


Figure 4
Illustration des résultats de la 2ème analyse: modification de l'effet de taille en fonction de la température.

valeurs de β estimées pour chaque échantillon à l'aide de la relation (4). Les courbes passant par ces points représentent le meilleur ajustage au sens des moindres carrés et sont décrites par la relation (5).

V. Discussion

L'augmentation du paramètre β – et par conséquent du carré moyen de l'amplitude des vibrations atomiques $\langle u^2 \rangle$ – lorsque la taille des grains diminue a été observée par plusieurs auteurs; les résultats que nous obtenons pour la 1ère analyse en considérant le domaine de température complet sont en bon accord avec les résultats relatés par Buffat [11] sur des échantillons tout à fait similaires. Plusieurs phénomènes peuvent contribuer à la modification des caractéristiques vibratoires des atomes dans un petit grain:

- (1) La modification du spectre des phonons due à la taille finie du système dans lequel ils se propagent. C'est ainsi qu'a été expliquée [22–24] l'augmentation de la chaleur spécifique observée à basse température sur des petits grains de plomb [25] et de palladium [26]. Nous ne tenons pas compte ici de cet effet qui n'est significatif qu'à très basse température.

- (2) La diminution de la maille cristalline due à la contrainte superficielle [27–29] qui va dans le sens d'une diminution de $\langle u^2 \rangle$ lorsque la taille diminue.
- (3) L'augmentation de $\langle u^2 \rangle$ pour les atomes de surface, moins liés que les atomes de coeur. Ce phénomène a été observé par LEED pour de nombreux métaux, et les résultats obtenus sont en bon accord avec les prévisions théoriques (voir l'introduction pour les références).

Un modèle simple [8] consiste alors à considérer deux sortes d'atomes dans un petit grain, des atomes de surface (couche externe), en proportion p , caractérisés par $\langle u^2 \rangle^s$, et des atomes de coeur, en proportion $(1-p)$, caractérisés par $\langle u^2 \rangle^b$. Du point de vue de la diffraction, nous pouvons alors définir un carré moyen pondéré $\langle u^2 \rangle = p\langle u^2 \rangle^s + (1-p)\langle u^2 \rangle^b$, ce qui revient à écrire pour le paramètre β : $\beta = p\beta^s + (1-p)\beta^b$. En tenant compte de la contraction de maille (voir (2) ci-dessus), les résultats présentés à la figure 2 donnent:

$$\left. \begin{array}{l} \{220\}: \quad \langle u^2 \rangle^s / \langle u^2 \rangle^b = 2.3 \\ \{331\} / \{420\}: \quad \langle u^2 \rangle^s / \langle u^2 \rangle^b = 1.8 \\ \{422\} / (\{333\} - \{511\}): \quad \langle u^2 \rangle^s / \langle u^2 \rangle^b = 1.7 \end{array} \right\} \pm 30\%$$

Ces valeurs sont moins élevées que le rapport $\langle u^2 \rangle_{\perp}^s / \langle u^2 \rangle^b$ obtenu par LEED entre 300 K et 900 K [30] pour la composante perpendiculaire de $\langle u^2 \rangle$ mesurée sur une surface d'or de type (1, 1, 1). Cela est dû au fait que les composantes de $\langle u^2 \rangle$ parallèles à la surface sont peu différentes de $\langle u^2 \rangle^b$ [31–35], particulièrement pour les faces de type (1, 1, 1) que l'on trouve à l'extérieur des structures anormales multimaclées caractéristiques des grains d'or (voir I). Or, par diffraction sur une poudre, nous ne pouvons sélectionner un plan particulier d'une famille (h, k, l) , si bien que nous mesurons une moyenne de $\langle u^2 \rangle^s$ pour les diverses directions $[h, k, l]$ possibles.

Les résultats présentés aux figures 3 et 4 montrent que l'effet de taille dépend de la température; en termes du même modèle simple que ci-dessus, le rapport $\langle u^2 \rangle^s / \langle u^2 \rangle^b$ n'est pas constant, mais il augmente avec T , ce que l'on peut énoncer de la manière suivante: à la surface d'un petit grain, $\langle u^2 \rangle$ est plus grand que dans le métal massif, et il augmente avec la température d'autant plus vite que le grain est petit. Un tel comportement ne peut probablement s'expliquer qu'en faisant intervenir l'anharmonicité. Il est clair qu'à température donnée, les termes anharmoniques dans le potentiel d'interaction jouent un rôle plus important à la surface que dans le solide massif, précisément parce que $\langle u^2 \rangle^s > \langle u^2 \rangle^b$. C'est ainsi que Allen [33, 36] a calculé, en se basant sur un potentiel de Lennard-Jones, qu'à la moitié de la température de fusion, et pour un plan (1, 1, 1), $\langle u^2 \rangle_{\perp}^s / \langle u^2 \rangle^b$ passe de 2.85 dans l'approximation quasi-harmonique à 3.48 pour un calcul du type dynamique moléculaire incluant l'anharmonicité. Des considérations simples sur la forme du potentiel interatomique [37] montrent qu'il est beaucoup plus anharmonique pour les atomes de surface que pour les atomes du solide massif. Dans le cas de petits grains, une contribution supplémentaire à l'anharmonicité peut provenir de la courbure de la surface. Briant et Burton

[38, 39] ont étudié les vibrations du réseau d'un agrégat Lennard-Jones de 55 atomes; ils obtiennent une augmentation quadratique en T de $\langle u^2 \rangle$ particulièrement forte pour les 42 atomes de surface, et compatible avec le fait qu'un tel agrégat fond à la moitié de la température absolue de fusion du solide massif. La relation (4) correspond précisément à une dépendance en T^2 de $\langle u^2 \rangle$.

Il faut noter que l'augmentation de $\langle u^2 \rangle$ à la surface, de même que l'anharmonicité du potentiel interatomique de surface implique un déplacement statique des atomes de surface vers l'extérieur [2]. Dans le modèle de Allen [40, 41] (Lennard-Jones, quasi-harmonique), on aurait:

$$\frac{\alpha^s}{\alpha^b} \approx \frac{3 \langle u^2 \rangle_s}{4 \langle u^2 \rangle_b}$$

où α^s est le coefficient d'expansion thermique du plan extérieur. En se basant sur la relation de Grüneisen, Wilson [37] obtient une relation semblable:

$$\frac{\alpha^s}{\alpha^b} = \frac{\langle u^2 \rangle_s}{\langle u^2 \rangle_b}$$

Nos mesures de la maille cristalline en fonction de la taille des grains et de la température ne donnent pas d'effet de taille sur α [29]. Cette apparente contradiction entre les mesures de α et $\langle u^2 \rangle$ a également été relevée dans la plupart des expériences LEED sur des surfaces cristallines [2]. Elle peut s'expliquer dans les deux cas par le fait que d'une part la contribution à l'amplitude diffractée des plans extérieurs est d'autant plus faible que $\langle u^2 \rangle$ est grand, et d'autre part, le nombre de plans affectés étant petit vis-à-vis du nombre total de plans diffractants, l'effet d'une dilatation non uniforme conduit à une modification de la forme des raies plutôt que de leur position [2, 42, 43]. Typiquement, pour un cristal constitué d'un empilement de 12 plans (1, 1, 1) (soit ~ 3 nm d'épaisseur), une dilatation supplémentaire de 1% des deux plans extérieurs lorsque T passe de 130 K à 630 K (ce qui correspond à $\alpha^s/\alpha = 2.5$) conduit à un déplacement du pic {1, 1, 1} inférieure à 0.8‰, et à une asymétrisation de l'ordre de 1%. De si petites variations sont difficilement détectables dans le cas des petits grains, d'autant plus que l'effet de la tension superficielle sur la maille cristalline est lui-même dépendant de la température.

Une diminution de la température de fusion des grains d'or lorsque leur taille diminue a été mise en évidence expérimentalement sur des échantillons très semblables aux nôtres [18]. Nous avons alors tenté de relier cet effet de taille avec l'effet de taille sur les vibrations atomiques à l'aide du critère de fusion de Lindemann. Nous discutons cet aspect des résultats présentés ici dans la référence [44].

RÉFÉRENCES

- [1] C. SOLLIARD et J.-P. BOREL, à paraître comme article précédent.
- [2] M. G. LAGALLY, *Surface Vibrations*, in *Surface Physics of Materials II*, Ed. J. M. Blakely, Academic Press N.Y. (1975) 419.

- [3] A. A. MARADUDIN, *Surface Phonons and Polaritons, Handbook of Surfaces and Interfaces, vol. III*, Ed. L. Dobrzynski, Garland STPM Press N.Y., 1980.
- [4] G. A. SOMORJAI et H. H. FARRELL, *Adv. Chem. Phys.* 20, 215 (1972).
- [5] D. TABOR, J. M. WILSON et T. J. BASTOW, *Surf. Sci.* 26, 471 (1971).
- [6] V. NOVOTNY, T. M. HOLDEN et G. DOLLING, *Can. J. Phys.* 52, 748 (1974).
- [7] J. HARADA, S. YAO et A. ICHIMIYA, *Acta Cryst.* A31, S3, 204 (1975).
- [8] K. OSHIMA, A. HAYASHI et J. HARADA, *J. Phys. Soc. Jpn* 48, 1631 (1980). J. HARADA et K. OSHIMA, *Surf. Sci.* 106, 51 (1981).
- [9] Y. KASHIWASE, I. NISHIDA, Y. KAINUMA et K. KIMOTO, *J. Phys. Soc. Jpn* 38, 899 (1975).
- [10] Y. KASHIWASE, I. NISHIDA, Y. KAINUMA et K. KIMOTO, *J. Physique* 38, C2, 157 (1977).
- [11] P. A. BUFFAT, *Solid State Comm.* 23, 547 (1977).
- [12] S. I. KOVALENKO et al., *Sov. Phys. Crystallogr.* 24, 634 (1979).
- [13] A. GUINIER, *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1964.
- [14] K. ALEXOPOULOS, J. BOSKOVITS, S. MOURIKIS et M. ROILLOS, *Acta Cryst.* 19, 349 (1965).
- [15] N. SINGH et P. K. SHARMA, *Phys. Rev.* B3, 1141 (1971).
- [16] R. A. SWALIN, *Thermodynamics of Solids*, John Wiley, 1972.
- [17] C. SOLLIARD, Thèse n° 497, Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne, 1983.
- [18] Ph. BUFFAT et J.-P. BOREL, *Phys. Rev.* A13, 2287 (1976).
- [19] E. A. OWEN et R. W. WILLIAMS, *Proc. Roy. Soc.* A188, 509 (1947).
- [20] V. SYNECEK, H. CHESSIN et M. SIMERSKA, *Acta Cryst.* A26, 108 (1970).
- [21] R. C. G. KILLEAN et E. J. LISHER, *J. Phys.* F5, 1407 (1975). R. C. G. KILLEAN et E. J. LISHER, *J. Phys.* C8, 3510 (1975).
- [22] H. P. BALTES et E. R. HILF, *Solid State Comm.* 12, 369 (1973).
- [23] R. LAUTENSCHLAGER, *Solid State Comm.* 16, 1331 (1975).
- [24] T. F. NONNENMACHER, *Physics Lett.* 51A, 213 (1975).
- [25] V. NOVOTNY et J. H. P. WATSON, *Phys. Rev. Lett.* 28, 901 (1972).
- [26] G. H. COMSA, D. HEITKAMP et H. S. RADE, *Solid State Comm.* 24 547 (1977).
- [27] D. SCHROEER, *Physics Lett.* 21, 123 (1966).
- [28] C. R. COUCHMANN et F. E. KARASZ, *Physics Lett.* A62, 59 (1977).
- [29] C. SOLLIARD et M. FLÜELI, *Surf. Sci.* 156, 487 (1985).
- [30] M. KOSTELITZ et J. L. DOMANGE, *Solid State Comm.* 13, 241 (1973).
- [31] D. P. JACKSON, *Surf. Sci.* 43, 431 (1974).
- [32] R. F. WALLIS, B. C. CLARK and R. HERMAN, in *Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, Ed. G. A. Somorjai, John Wiley, 1969.
- [33] R. E. ALLEN et F. W. DE WETTE, *Phys. Rev.* B188, 1320 (1969).
- [34] D. J. CHENG et R. F. WALLIS, C. MEGERLE, G. A. SOMORJAI, *Phys. Rev.* B12, 5599 (1975).
- [35] A. P. G. KUTTY et S. N. VAIDYA, *J. Phys. Chem. Solids* 41 1163 (1980).
- [36] R. E. ALLEN et F. W. DE WETTE, *J. Chem. Phys.* 51, 4820 (1969).
- [37] J. M. WILSON et T. J. BASTOW, *Surf. Sci.* 26, 461 (1971).
- [38] C. L. BRIANT et J. J. BURTON, *Nature Phys. Sci.* 234, 100 (1973).
- [39] J. J. BURTON, *Cat. Rev. Sci. Eng.* 9, 209 (1974).
- [40] R. E. ALLEN, *J. Vac. Sci. Technol.* 9, 934 (1972).
- [41] V. E. KENNER et R. E. ALLEN, *Phys. Rev.* B8, 2916 (1973).
- [42] W. L. UNERTL et M. B. WEBB, *J. Vac. Sci. Technol.* 11, 193 (1974).
- [43] J. C. BUCHHOLZ, G. C. WANG et M. G. LAGALLY, *Surf. Sci.* 49, 508 (1975).
- [44] C. SOLLIARD, *Solid State Comm.* 51, 947 (1984).