

Pourquoi des monocristaux?

Matias Velázquez

▶ To cite this version:

Matias Velázquez. Pourquoi des monocristaux?. 3rd cycle. Université Hassan II Mohammedia, Faculté des Sciences Ben M'Sik, Casablanca, Maroc (29 novembre au 1 décembre 2010), France. 2010, pp.56. cel-00625672

HAL Id: cel-00625672 https://cel.hal.science/cel-00625672

Submitted on 22 Sep 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

Pourquoi des monocristaux ? Matias Velazquez^{*}

D'une façon générale, les monocristaux permettent d'étudier les caractères intrinsèque et anisotrope (tensoriel) de leurs propriétés physiques, statiques ou dynamiques. Ils constituent, dans l'industrie, le maillon indispensable de la chaîne de valeur allant des matières premières aux systèmes matières premières -> monocristal -> composant -> systèmes -. Leur perfection à l'échelle atomique et l'anisotropie de leur(s) réponse(s) à un paramètre de contrôle (champ magnétique, champ électrique, contrainte mécanique, notamment) introduisent souvent des ruptures technologiques essentielles dans un large spectre d'applications. Ainsi, dans le cas particulier des propriétés optiques laser et/ou non linéaires, le cristal offre un moyen :

• de s'affranchir de tout effet microstructural néfaste à la propagation d'un faisceau lumineux et de la chaleur (diffusion aux joints de grains, pores, nuages de dislocations) ;

• d'établir les conditions d'accord de phase résultant de la biréfringence du milieu cristallin ainsi que la dépendance en polarisation des sections efficaces d'absorption et d'émission des entités optiquement actives ;

• de concentrer ces dernières (jusqu'à 10^{21} par cm³) en les privant de tout degré de liberté de translation ;

• d'exploiter intelligemment les propriétés tensorielles ;

• de fournir des substrats bien orientés sur lesquels amorcer la croissance de matériaux en couches épitaxiées.

Dans le cas des cristaux pour bolomètres refroidis à très basse température, ils permettent d'éliminer les contributions configurationnelles à la chaleur spécifique, entraînant un temps de réponse plus court et un bruit thermodynamique plus faible pour une meilleure résolution du détecteur dans lequel ils s'insèrent. Dans le cas des composés ferromagnétiques, la découpe et l'orientation rationnelles d'un monocristal permettent d'optimiser son facteur de forme pour atténuer les effets de champ démagnétisant dus aux interactions dipolaires, dans le but de caractériser leur comportement critique au voisinage des transitions de phase. La discrimination entre des

^{*}Chargé de recherche au Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB-UPR 9048) Centre de ressources en cristallogenèse, hautes pressions et frittage (CR1) 87, avenue du Dr. A. Schweitzer

³³⁶⁰⁸ Pessac cédex

Tél. : 0540002756/Fax : 0540002761/Courriel : velazquez@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

modèles de structures magnétiques parfois très voisins et l'exploration dans le réseau réciproque du spectre des excitations magnétiques collectives, grâce à la diffusion neutronique, font appel à des monocristaux de plusieurs cm³ et de mosaïcité très faible, permettant d'inclure dans les procédures d'affinement les harmoniques de diffraction élevées et de mesurer avec la meilleure précision possible les vecteurs de propagation d'ondes de spin. Même dans un cristal cubique, dont les propriétés tensorielles (conductivités thermique, électronique, par exemple) se « réduisent » à un scalaire, et dont les distances interréticulaires et les forces de liaison chimique ne sont pas isotropes, il est encore possible d'exploiter l'anisotropie de propriétés comme la vitesse de propagation des ondes acoustiques, ainsi que de déterminer les structures de niveaux d'énergie électronique et/ou magnétique, la contribution anisotrope à l'énergie interne et à la chaleur spécifique d'une grande variété de défauts ponctuels soumis à des propriétés de symétrie locale. Enfin, dans un monocristal cubique, la formation de réseaux de dislocations avec des orientations cristallographiques bien définies peut conduire à une faible anisotropie de propriétés, comme la conductivité thermique, en principe isotrope.

De par la nature des procédés mis en œuvre pour son élaboration, le monocristal correspond à la forme la plus stable de la phase recherchée pour ses propriétés physiques et chimiques, ce qui a priori le prédispose à des applications pour des produits à longue durée d'utilisation. Les procédés d'élaboration de matériaux portant le système loin de l'équilibre thermodynamique et menant à des phases métastables, débouchent sur des applications de cristaux dont les propriétés peuvent certes s'avérer remarquables, mais dont le temps de vie limité les destine irrémédiablement à des produits de consommation plus ou moins jetables, selon que leurs conditions d'utilisation (cycles en température, en contraintes mécaniques, etc.) induisent une relaxation plus ou moins rapide de l'état métastable dans lequel ils se trouvent vers le fondamental. Dans la nature, dans l'industrie, comme dans les laboratoires de recherche, le développement spatial d'un grain unique de matière cristalline, le monocristal, s'opère toujours par un changement d'état du premier ordre, c-à-d une transition de phase dont les mécanismes se déroulent en deux étapes : une étape de nucléation, qu'il convient de contrôler, voire de contourner, et une étape de croissance, mettant en œuvre le déplacement d'une interface, à savoir l'interface séparant les deux phases impliquées dans la transformation. Comme les différents états de la matière terrestre se comptent sur les doigts d'une main, l'inventaire des transformations possibles est rapide¹ : solide->solide, liquide->solide et gaz->solide. Dans les deux derniers cas, nous pouvons distinguer les transformations intervenant à l'état chimique « pur » de celles s'effectuant dans des conditions de dilution, plus ou moins importantes, ou bien impliquant une réaction chimique avec un solvant ou un gaz porteur. Il faut ensuite distinguer, pour les

¹ Nous excluons ici les plasmas.

méthodes de croissance en solution, celles mettant en jeu un solvant inorganique à haute température (\geq 800°C), de celles s'effectuant en solution aqueuse, organique ou inorganique à beaucoup plus basse température, la plupart du temps à température ambiante, et parmi ces dernières, les méthodes dites solvo- ou hydrothermales nécessitant des pressions supérieures à la pression atmosphérique (plusieurs milliers de bars). D'un point de vue technologique, nous classerons encore différemment les méthodes dont les conditions de solidification sont statiques, par refroidissement lent ou évaporation d'un bain fondu, peu utilisées en dehors de la recherche de cristaux micro-ou millimétriques de nouvelles phases pour élucider leur structure cristallographique, et celles requérant un (ou plusieurs) élément(s) dynamique(s) (cristal, bain fondu, interface, barreau d'alimentation, etc.) dans un gradient thermique, ou plus généralement chimique, dites méthodes de solidification « normales » ou à « nivellement de zone » dans les ouvrages anglo-saxons². Pour comprendre la cristallogenèse, il s'avère donc préférable de maîtriser certaines notions de théorie des transitions de phases.



² normal freezing ou zone-levelling. Les méthodes de solidification dirigée, contrairement aux méthodes considérées comme statiques, mettent en œuvre un gradient thermique dans le four de croissance, à vide, d'au moins 10 °C/cm à l'endroit où l'interface de solidification doit se localiser pendant la croissance. Les méthodes permettant le nivellement chimique de la zone fondue

Éléments d'introduction aux transitions de phase

A] Quelques définitions des transitions de phase

1- Transition de phase du premier ordre

Un système subissant une transition de phase du premier ordre à la température T_t présente une énergie libre de Gibbs $G_{T,p,\xi}$ avec deux puits de potentiel aux volumes V_1 et V_2 ($V_1 < V_2$), situés à la même énergie G_0 et séparés par une barrière d'énergie bien plus grande que l'énergie d'agitation thermique $\Delta G^* = G_{exc}$ - $G_0 >> RT_t$ (figure 1).



Figure 1 : énergie libre de Gibbs en fonction du volume à la température de la transition du premier ordre.

A la température de la transition, les phases 1 et 2 coexistent en équilibre parce qu'à chaque instant, la vitesse de formation de la phase 2 égale celle de la phase 1. Comme les deux phases possèdent un volume différent, il y a une discontinuité dans le volume du système entier, $\Delta V = V_2 - V_1 \neq 0$, et l'équation de Clapeyron établit que :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T_t \Delta V} \quad (1)$$

permettent la manipulation de deux interfaces espacées d'une distance l se déplaçant à une vitesse grosso-modo égale à 2D/l (avec D le coefficient de diffusion à la température de la phase liquide).

dans laquelle ΔH représente l'enthalpie (ou l'opposée de la chaleur latente) de la transition de phase. Toutes les dérivées premières de l'énergie libre sont discontinues à T_t .

2- Transition de phase du second ordre

Dans une transition de phase du second ordre, ΔH et ΔV sont nuls, de sorte que l'équation de Clapeyron (1) ne s'applique plus, et dp/dT est donnée par la relation d'Ehrenfest :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T_t V_t} \frac{\Delta C_p}{\Delta \alpha}$$
(2)

dans laquelle V_t, ΔC_p et $\Delta \alpha$ désignent respectivement le volume du système à T_t, la variation de chaleur spécifique à pression constante et la variation du coefficient d'expansion thermique. La forme de l'énergie libre est celle d'un puits de potentiel au minimum très étendu (dont la largeur n'est pas infinie du fait des champs externes) à V_t, de façon cohérente avec l'idée que $\Delta G^*=0^3$ (figure 2) [1]. Toutes les dérivées secondes de l'énergie libre sont discontinues à T_t.



Figure 2 : énergie libre de Gibbs en fonction du volume V à la température de transition du second ordre. La diminution de courbure du potentiel en V_t, due à l'annulation de ΔG^* , est à l'origine du phénomène de ralentissement critique d'une part, et de la divergence de la susceptibilité relative au paramètre d'ordre d'autre part, à l'approche de T_t.

³ Même si $\Delta G^* \ll RT_{t'} \Delta V \neq 0$ et la transition est stricto sensu du premier ordre.

3- Phénoménologie de la transition : nucléation-croissance *versus* fluctuations critiques

Donc, dans le cas d'une transition de phase du second ordre, on ne peut plus considérer qu'il existe deux phases séparées par une barrière d'activation : il n'y a qu'une seule phase à T_t et la transformation de la phase 2 en phase 1 se fait de façon continue. Le mécanisme consiste en l'apparition de fluctuations de phase 1 au sein de la phase 2, à une température marquant le début du régime de fluctuations critiques $T_{cr}>T_t$, caractérisées par une longueur et un temps de corrélation qui divergent à T_t [2]. Dans les transitions du premier ordre, les mécanismes s'inscrivent dans deux étapes : d'abord, la nucléation de germes stables de la phase 1 dans la phase 2, ensuite leur croissance, c'est-à-dire, un déplacement d'une interface phase 1/phase 2 vers le corps de la phase 2. Dans ce cas, la longueur de corrélation reste finie à T_t parce que l'expansion des fluctuations est avortée par l'étape de croissance.

4- Hystérèse thermique et production d'entropie

Contrairement au phénomène de fluctuations critiques, l'étape de nucléation entraîne une hystérèse thermique ΔT_h autour de T_t , ce qui signifie qu'il peut rester des zones de phase 2 métastables au sein de la phase 1 sous T_t , et des zones de phase 1 dans la phase 2 au dessus de T_t . La production d'entropie due à un cycle en température augmente avec la largeur de l'hystérèse ΔT_h :

$$\Delta_i S = \Delta H \frac{\Delta T_h}{T_t^2}$$
(3)

Cette quantité d'entropie reste emmagasinée dans le système sous forme de défauts qui augmentent nécessairement son énergie libre [3]. Une différence fondamentale entre les transitions du premier ordre et celles du second ordre apparaît au refroidissement : tandis que les premières débutent à T_t et se terminent à une température $T_{cc}>T_t$, les secondes commencent à une température $T_{cr}>T_t$ et sont terminées à T_t . Dans les deux cas, le système se trouve à l'équilibre à T_t ($\Delta G=-A=0$). Sur les figures 1 et 3, plus la courbure de G au maximum G_{exc} est faible, plus la vitesse de transformation dans les premiers stades de la transition de phase devient inférieure à la vitesse de refroidissement, d'où l'hystérèse thermique.

5- Affinité et vitesse de transformation pour une transition du premier ordre

A T<T_t, l'énergie libre de Gibbs $G_{T,p,\xi}$ présente deux puits de potentiels à (G_{01},V_1) et (G_{02},V_2) $(G_{01}<G_{02},V_1<V_2)$, séparés par une barrière d'activation $\Delta G_2^*=G_{exc}$.- G_{02} quand la transformation s'opère dans le sens 2 \rightarrow 1, et $\Delta G_1^*=G_{exc}$.- G_{01} dans le sens inverse (figure 3).



Figure 3 : énergie libre de Gibbs en fonction de V, dans le cas d'une transition du premier ordre, à $T < T_t$.

La différence d'énergie libre entre les phases 1 et 2, $\Delta G = G_{01}-G_{02}<0$, constitue l'opposée de la force motrice de la transition, également dénommée affinité, A=- $\Delta G>0$ [4]. L'irréversibilité de la transition résulte du fait que dans le sens 2 \rightarrow 1 la barrière d'énergie potentielle est plus basse qu'en sens opposé 1 \rightarrow 2. La vitesse de transformation v, s'exprime comme :

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_{2 \to 1} - \mathbf{v}_{1 \to 2} = k_{21}C_2 - k_{12}C_1 = \mathbf{v}_{2 \to 1} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \right]$$
(4)

avec :

$$k_{21}(T) = k_{21}^0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)$$
(5)

lorsque la loi d'Arrhénius décrit correctement la cinétique de transformation. Dans ces expressions, C_i désigne la concentration de la phase i. Les deux phases sont à l'équilibre à T_t parce que $\Delta G=0$, donc v=0 et $V_{2\rightarrow 1} = V_{1\rightarrow 2}$. v est proportionnelle à

$$\exp\left(-\frac{\Delta G^{*}}{RT}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{A}{RT}\right)\right]$$
. Le comportement thermique hystérétique reflète la

nécessité pour le système d'atteindre un seuil d'affinité, correspondant à l'affinité pour laquelle les germes de la phase 1 s'avère suffisamment stables pour que la croissance consécutive à leur formation se réalise, et la vitesse de transformation s'exprime de façon plus réaliste avec une loi de proportionnalité du type :

$$v \propto \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)\left[1 - \exp\left(-\frac{(A - A_{seuil})}{RT}\right)\right]$$
 (6) pour A>A_{seuil} (figure 4)

Si A-A_{seuil}>>RT, $V \approx V_{2 \rightarrow 1}$, et la transition intervient à une vitesse finie, loin de l'équilibre, cinétiquement contrôlée par ΔG^* . Si A-A_{seuil}<<RT, $\exp\left(-\frac{A-A_{seuil}}{RT}\right) \approx 1 - \frac{A-A_{seuil}}{RT}$, et

donc $V \approx V_{2 \to 1} \frac{A - A_{seuil}}{RT} \propto \frac{A - A_{seuil}}{RT} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)$. On obtient alors une relation

linéaire entre v et A-A_{seuil}, $v = f(T)(A - A_{seuil})^4$ [5].



Figure 4 : vitesse de transformation en fonction de la force motrice au-delà du seuil pour une transition du premier ordre.

En fait, ce seuil est tel que la transition n'intervient jamais rigoureusement à T_t , et le potentiel dessiné sur la figure 1 constitue une idéalisation. La production irréversible d'entropie (3) au sein du système émane du travail des forces de "frottement" qui

⁴ En toute rigueur, f dépend également de la pression.

ralentissent le mouvement de l'interface, travail qui ne débouche pas sur une énergie réellement mesurable par calorimétrie [3].

B] Equation d'évolution de l'affinité et écart à l'équilibre thermodynamique

Pour une transition de phase du premier ordre, il est possible d'utiliser la relation démontrée par Defay et Prigogine [6] :

$$\frac{dA}{dt} = \frac{A - \Delta H}{T} \frac{dT}{dt} - \Delta V_m \frac{dp}{dt} - \Theta \frac{d\xi}{dt}$$
(7)

 ΔV_m et Θ représentent la variation de volume molaire à température et pression constantes et $(\partial^2 G/\partial \xi^2)_{T,p}$, respectivement. En appliquant les définitions et en supposant les approximations suivantes :

- 1) A<<<u>\</u>H (proximité de l'équilibre) ;
- 2) A-A_{seuil}<<RT \Rightarrow d\xi/dt(=v)=f(T)[A-A_{seuil}];
- 3) gaz parfait autour du système (ce qui signifie en pratique des pressions inférieures à 1-2 atm) $\Rightarrow \frac{dp}{dt} \approx \frac{R}{V_m} \frac{dT}{dt}$;

l'équation (7) devient :

$$\frac{dA}{dt} + \Theta f(T)A = -\frac{\Delta H}{T}\frac{dT}{dt} - \Delta V_m \frac{R}{V_m}\frac{dT}{dt} + \Theta f(T)A_{seuil}$$
(8)

ou V_m désigne un volume molaire moyen du système autour de T_t, et Δ V_m la dilatation ou la contraction causée par la transformation. Comme Θ (t)f(t) est une fonction du temps compliquée et inconnue⁵, on la suppose a priori constante sur un intervalle de temps arbitraire, f(T)≈f. De plus, on peut adopter un profil de variation de température stationnaire, $\frac{dT}{dt} = \beta$, typique des balayages en température requis dans les expériences de calorimétrie enthalpique différentielle (DSC) au cours desquelles on étudie certaines transitions de phases. Si la variation des diverses quantités peuvent être

⁵
$$\Theta(t)f(t) = \Theta(t)\frac{\kappa_{21}^{0}}{R}\frac{C_{2}(t)}{T(t)}\exp\left(-\frac{\Delta G^{*}}{RT(t)}\right)$$

négligées sur l'intervalle de température balayé, alors on peut approcher l'équation (8) selon:

$$\frac{dA}{dt} + kA \approx k'$$
(9)

avec k= Θ f et $k' = -\frac{\Delta H}{\Delta t_{tr}} - \Delta V_m \frac{R}{V_m \alpha_s} \beta + kA_{seuil}$ (10). Cette expression admet comme

conditions aux limites t=0, T=T_t, A=0, et t=t_t, T=T_{∞}<T_t, A=A_t, et donne :

$$A(t) = k' \tau_r \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \right)$$
(11)

avec $\tau_r = \frac{1}{k}$. Dans les expressions (3), (7), (10) et (11) :

β est fixée par l'expérimentateur ;

• ΔH et T_t extraites des mesures calorimétriques et de chaleur spécifique ;

• Δt_{tr} lue sur la courbe T(t) comme l'intervalle entre le temps initial auquel la ligne de base commence à dévier de sa trajectoire et le temps correspondant au maximum du pic ;

• T_{...} obtenue sur la courbe du flux de chaleur en fonction de la température comme la température finale correspondant au maximum du pic ;

• ΔV_m et $V_{m,av}$ estimés à partir de la différence de volume molaire caractérisée par diffraction de rayons X ou des mesures de densité enregistrées autour de T_t;

• τ_r calculé à partir d'un modèle résultant de la connaissance du mécanisme de la transition (peuplement progressif des degrés de liberté de rotation, mise en ordre par diffusion⁶, etc.), ou établi inférieur à une limite supérieure par une expérience de trempe⁷ suivie d'une analyse enthalpique différentielle sur l'échantillon trempé ;

⁶ $\tau_r = \frac{\ell^2}{2D}$ ou ℓ désigne une dimension caractéristique supérieure à 0.1 µm et D le coefficient de diffusion thermique.

Par exemple, le temps de refroidissement intrinsèque du cristal et de son creuset : $\tau_c \ge \tau_r$, avec $\tau_c = \sum_i \frac{\rho_i C_{\rho_i} \ell_i^2}{M_i \kappa_i}$ (12), i=cristal, creuset, etc., sous réserve que les contributions d'échange en

surface à τ_c puissent être négligées, et avec κ la conductivité thermique.

• l'estimation du seuil de force motrice requiert également un modèle dépendant des détails microscopiques de la transition du premier ordre (solide-solide, liquide-solide, etc.) et de l'étape de nucléation (homogène, hétérogène). On peut éventuellement estimer cette valeur sur des courbes d'énergie libre G(T) calculées à partir de la chaleur spécifique, en extrapolant la portion de courbe de la phase haute température dans la gamme de température ou la phase de basse température est plus stable, et pointer la différence d'énergie entre les deux courbes aux températures typiques de nucléation⁸. Néanmoins, comme la démonstration de l'équation de Defay et Prigogine ne fait appel qu'aux lois de la thermodynamique classique, et ne prend en compte l'aspect hystérétique de la transition que lors de la définition de la vitesse de transformation (6), on peut négliger kA_{seuil} et A_{seuil} en première approche.

L'affinité de la transition varie donc de 0 à $k\tau_r$, sur une durée grosso-modo égale à Δt_t , et l'on peut donc vérifier *a posteriori* la validité des conditions 1) et 2), qui apparaissent comme un critère pratique définissant la notion d'écart à l'équilibre. L'écart à l'équilibre de la transition dépend non seulement des propriétés intrinsèques du système, mais aussi des variations des paramètres de contrôle qui lui sont imposées (T(t) et p(t) linéaires) et de certaines propriétés extrinsèques intervenant dans les expériences de refroidissement (ℓ , propriétés thermiques du creuset). Dans le cas d'un refroidissement ΔT à pression constante tellement rapide que d $\xi \rightarrow 0$ dans (7), on trouve

$$A \approx \frac{\Delta H \Delta T}{T_t} \, .$$

C] Paramètre d'ordre, brisure de symétrie et ralentissement critique en théorie de Landau

Landau a introduit la notion de paramètre d'ordre (Po) en fonction de sa symétrie brisée au cours de la transition : il s'agit d'une variable thermodynamique extensive et/ou cinétique, qui reste nulle dans la phase la plus symétrique (au dessus de la température de transition incluse), et devient non nulle dans la phase de basse symétrie (en dessous de T_c). Alors que, habituellement, dans les potentiels thermodynamiques (G, F, H) figurent des sommes ou des différences de produits (pV, TS, $\mu_i n_i$, $\mu_0 \vec{M}.\vec{H}$, ...) d'une grandeur extensive (V, S, M, P, ...) par une variable intensive (p, T, $\mu_0 \vec{H}$, $\varepsilon_0 \vec{E}$, ...),

⁸ En n'oubliant pas que les conditions de mesures de la chaleur spécifique, dans un creuset maintenu dans un environnement relativement uniforme en température, diffèrent parfois des

également appelée « paramètre de contrôle », l'énergie libre « de Landau » en champ nul, F, s'exprime comme le début d'un développement en série de puissances du paramètre d'ordre Po⁹ :

$$F(Po,T) = F(0,T) + \frac{a(T)}{2}Po^{2} + \frac{b}{3}Po^{3} + \frac{c}{4}Po^{4} + \dots$$
 (13)

avec $a(T)=a_0(T-T_c)$ (14) pour $T\sim T_c$, $a_0>0$, b<0 pour les valeurs positives de Po (et inversement), et c>0 d'après le critère de stabilité thermodynamique. Dans le cas ou b=0, et que $T\rightarrow T_c$ puis $T<T_c$, la transition de phase est continue, c-à-d du second ordre, car il n'y a qu'une seule valeur de Po(=0) telle que F soit minimale à T_c (figure 5).



Figure 5 : énergie libre de Landau à $T=T_c$ pour les transitions de phase du second ordre et du premier ordre induit par b<0 (le caractère premier ordre peut être causé par un b<0 en l'absence de terme cubique).

Po prend continûment des valeurs non nulles pour $T < T_c$ selon une loi de puissance

$$Po \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}}$$
 (15), dans laquelle ½ représente l'exposant β du paramètre d'ordre.

conditions dans lesquelles la transition de phase intervient.

⁹ Plus exactement, Landau postule que l'énergie libre peut s'exprimer comme une fonctionnelle du paramètre d'ordre et de ses dérivées qui soit analytique et locale.

Dans le cas ou b≠0 et dans les mêmes conditions, Po peut prendre deux valeurs distinctes à T_c , 0 et -2b/3c, correspondant à deux minima d'énergie libre identiques (figure 5), séparés par une barrière d'activation $\Delta F_a = b^4/324c^3$ à Po=-b/3c. Ainsi, au refroidissement, la transition n'intervient pas à T_c mais à une température inférieure T_{t-} $=T_c-2b^2/9ca_0$ (qu'il faut introduire en lieu et place de T_c dans l'expression (14)), à laquelle Po bascule entre deux positions, 0 et -b/c, et la transition devient discontinue, cà-d du premier ordre. Une hystérèse thermique se manifeste au réchauffement car même pour T>T_c, le terme en Po³ crée des minimums, pour des valeurs non nulles de Po, d'énergies supérieures au minimum se trouvant à Po=0, synonymes d'états métastables si la vitesse de refroidissement/d'échauffement est plus rapide que la cinétique de transformation¹⁰. Au réchauffement, la transition intervient à $T_{t+}=T_c+b^2/36ca_0$ ce qui donne, compte tenu de l'expression de T_{t-}, une variation d'énergie interne $\Delta U=-b^4/216c^3$ - $\Delta S = 51b^2 a_0 / 144c^2$. $51T_{c}b^{2}a_{0}/144c^{2}$ et d'entropie De plus, on note que $T_c \neq \sqrt{T_{t-}T_{t+}} \neq \frac{1}{2}(T_{t-} + T_{t+})$ contrairement au choix arbitraire souvent réalisé [3], et que la chaleur latente de transition L=- Δ H s'obtient à partir de Δ U à laquelle il faut encore ajouter un produit p ΔV , ou $\mu_0 H \Delta M$, ou $\epsilon_0 E \Delta P$, etc.

Tant que les excitations collectives sous-tendant le paramètre d'ordre contribuent peu à la conductivité thermique par rapport aux autres excitations collectives du système avec lesquelles les premières sont modérément couplées, et/où tant que l'ensemble des degrés de liberté microscopiques sans rapport avec le paramètre d'ordre, et dont les premiers niveaux excités contribuent peu à la chaleur spécifique, peut être considéré comme possédant une faible inertie thermique, où tant que la dissipation de l'énergie potentielle emmagasinée sur ces degrés de liberté s'effectue sur un temps caractéristique beaucoup plus court que celui de relaxation du paramètre d'ordre, la relaxation du paramètre d'ordre obéit à une relation du type :

$$\frac{dPo}{dt} = -\frac{\mathrm{d}}{2}\frac{\partial F}{\partial Po}$$
(16)

dans laquelle d représente un coefficient cinétique¹¹ [7]. Lorsque F prend la forme valable pour une transition du second ordre, $\frac{dPo}{dt} = a_0(T_c - T)Po - cPo^3$ (17) et que T \rightarrow T_c,

¹⁰ lors du premier passage en température, si $\tau_r \langle \tau_t \propto v^{-1} \exp\left(\frac{\Delta F_a}{RT}\right)$, avec v une fréquence de

vibration caractéristique.

¹¹ Posé égal à 2 dans la suite.

alors $\frac{dPo}{dt} \approx -cPo^3 \rightarrow 0$: c'est le phénomène de ralentissement critique au cours duquel le temps caractéristique de régression des fluctuations du paramètre d'ordre diverge. On note que le minimum de l'énergie libre de Landau, F de la relation (13), ne correspond au minimum de l'énergie libre de Helmholtz, F=U-TS, que si l'état stationnaire $\frac{dPo}{dt} = 0$ se confond avec un état d'équilibre (soit encore que si Po constitue une grandeur purement thermodynamique). L'énergie libre « à la Landau » F se conçoit donc comme un potentiel cinétique généralisant le potentiel thermodynamique de Helmholtz, sachant que les propriétés tensorielles cinétiques traduisant l'existence d'une dissipation d'énergie, comme la conductivité thermique ou la conductivité électrique, possèdent les propriétés de symétrie du fondamental donné, en l'absence de champ extérieur, par le minimum de G, l'énergie libre de Gibbs du monocristal.

D] Application des définitions à la transition de phase liquide->gaz [2,8-12]

L'équation d'état d'un gaz relie les variables intensives p et T au volume V sous la forme f(p,V,T)=0. Elle définit dans un espace à trois dimensions, de coordonnées p, V et T, une surface dont chacun des points correspond à un état d'équilibre du système. Pour la visualiser commodément, on trace généralement ses projections sur les plans isochore (figure 6.a), isotherme (figure 6.b) ou encore isobare. Dans le premier, où l'on trouve les domaines d'existence des trois phases (solide, liquide, gaz), on relève deux points particuliers:

• celui à la jonction des trois domaines, nommé *point triple* (p_t,T_t) , pour lequel les trois phases coexistent à l'équilibre;

• celui situé à l'extrémité de la frontière entre domaines liquide et gazeux, nommé point critique (p_c, T_c) .

La portion de courbe comprise entre le point triple inclu et le point critique exclu se modélise simplement avec la relation de Clapeyron (1). Chacun de ses points correspond à un état de coexistence à l'équilibre des phases liquide et gazeuse. Au point critique, le système passe continûment de la phase liquide à la phase gazeuse, autrement dit, on ne peut plus exprimer le potentiel chimique pour chacune des phases liquide et gazeuse, point de départ de l'établissement de la loi de Clapeyron. En effet, il n'existe pas de potentiel d'interaction entre les entités constitutives de chaque phase, mais un seul type de potentiel. Au dessus du point critique exclu, le gaz se condense sans jamais se liquéfier. Pour distinguer le gaz du liquide et caractériser (qualitativement et quantitativement) la transition, on introduit un *paramètre d'ordre*, variable thermodynamique judicieusement choisie, nul dans la phase désordonnée et non nul dans celle ordonnée. Dans la figure 6.b, on observe à basse température une très nette différence de volume entre phases liquide et gazeuse, qui tend vers zéro quand la température s'approche de T_c. On opte ainsi naturellement pour la différence de densité entre les phases liquide et gazeuse, $\rho_L - \rho_G$, comme paramètre d'ordre de la transition liquide→gaz. Lorsque le paramètre d'ordre présente un saut à la transition, on dit qu'elle est du *premier ordre*. Lorsqu'il n'y a pas de saut, elle est du *second ordre*¹². Cette discontinuité traduit l'existence d'une *chaleur latente* de changement d'état.



Figure 6 : a, section isochore de la surface (p,V,T) d'un fluide usuel; b, section isotherme de la surface (p,V,T) d'un fluide usuel. La courbe en bleu représente l'isotherme critique et possède la courbure maximale quand p tend vers p_c : le liquide est très compressible. L'aire sous la courbe en rouge contient un domaine où les fluctuations amènent le système sur des isobares isothermes pour lesquelles liquide et vapeur coexistent.

La transition liquide \rightarrow gaz s'avère donc du premier ordre entre les points triple et critique exclus, du second au point critique. Au voisinage de ce dernier, le système "hésite" entre les deux états de stabilités voisines, par suite de la réduction de la barrière énergétique les séparant (figure 1). Par conséquent, la densité du fluide subit des *fluctuations critiques* géantes très sensibles à la moindre *perturbation extérieure* (comme une variation de pression, ou de champ électrique). Au point critique même, l'extension en volume du minimum de l'énergie libre de Gibbs confère à ces fluctuations une très longue portée, uniquement limitée par le champ de pesanteur (figure 2). Lorsque les gouttes de liquide, formées par condensation (quand p tend vers p_c à T_c), acquièrent des dimensions de l'ordre de la longueur d'onde λ de la lumière, elles diffusent cette dernière

¹² Ou d'ordre supérieur.

si fortement que le volume entier du fluide semble s'illuminer: c'est le phénomène d'opalescence critique.

1- Analogie entre les transitions liquide \rightarrow gaz et paramagnétique \rightarrow ferromagnétique du second ordre [2,8-12]

De même que la densité d'un gaz augmente avec la pression, l'aimantation d'un composé paramagnétique augmente avec le champ magnétique. Par conséquent, le paramètre d'ordre d'une transition ferromagnétique n'est autre que l'*aimantation uniforme* \vec{M} ($\vec{M} = \vec{0}$ quand T \ge T_c, $\vec{M} \neq \vec{0}$ pour T<T_c), et l'équivalent de la pression le champ magnétique $\mu_0 \vec{H}$. On devine aussi aisément que la susceptibilité magnétique χ ,

définie comme $\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{T}_{\mu_0 \bar{H} \to \bar{0}} \left(= -\frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial H^2}\right)_{T} \right)$, représente l'analogue magnétique de la

compressibilité isotherme $\kappa_{T}(=\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial\rho}{\partial\rho}\right)_{T}$). La condition $\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{T}_{\mu_{0}\bar{H}\to\bar{0}}$ 0, toujours vérifiée

dans les matériaux paramagnétique et ferromagnétique, assure la stabilité magnétique de l'état d'équilibre. Aussi n'observe t-on pas de domaine biphasé (décomposition spinodale) para/ferro similaire à celui de la figure 6.b. Ainsi, le point critique (p_c , T_c) devient (0, T_c), ou T_c est la *température de Curie* du corps étudié. De plus, la détection des fluctuations géantes de l'aimantation au voisinage de T_c , par la diffusion des neutrons (phénomène analogue à l'opalescence critique), permet de remonter à la *longueur de corrélation* ξ , distance moyenne sur laquelle les moments magnétiques sont déjà alignés parallèlement les uns aux autres (figure 7). L'analogie avec le cas précédent semble profonde :

 $\begin{array}{rcl} \mathsf{M} \ \leftrightarrow \ \rho_{\mathrm{I}} \cdot \rho_{\mathrm{g}} & \\ \mu_{0}\mathsf{H} \ \leftrightarrow \ \mathsf{p} & \\ \chi \ \leftrightarrow \ \kappa_{\mathrm{T}} & \\ (\mu_{0}\mathsf{H}=\mathsf{0},\mathsf{T}_{\mathrm{C}}) \ \leftrightarrow \ (\mathsf{p}_{\mathrm{c}},\mathsf{T}_{\mathrm{c}}) & \\ \xi \ \leftrightarrow \ \lambda & \\ \end{array}$ équation d'état du gaz parfait, $\frac{\rho}{p} = \frac{M}{RT} \ \leftrightarrow \ \mathsf{loi} \ \mathsf{de} \ \mathsf{Curie}, \ \chi = \frac{C}{T} & \end{array}$

Master 1^{ère} année « Matériaux et Nanomatériaux » Université Hassan II Mohammedia, Faculté des Sciences Ben M'Sik, Casablanca (Maroc), 29/11-1/12 2010



Figure 7 : représentation schématique microscopique d'une transition paramagnétique →ferromagnétique.

Signalons cependant que la mise en ordre ferromagnétique s'effectuant sans libération de chaleur latente, cette analogie ne tient évidemment qu'au point critique (p_{c} , T_{c}). De plus, la température critique n'est définie que sous champ magnétique strictement nul, $\mu_0 \vec{H} = \vec{0}$. Par ailleurs, dans la phase de haute température, le système est invariant par rotation de l'aimantation autour d'un axe quelconque (symétrie sphérique) tandis que dans la phase de basse température, il ne l'est plus que par rotation autour de l'axe de l'aimantation spontanée (symétrie cylindrique) : il s'agit bien d'une *brisure de symétrie*¹³. Enfin, alors que le paramètre d'ordre de la transition liquide \rightarrow gaz s'avère scalaire (sa *dimensionalité n* vaut 1), l'aimantation, en l'absence de forces d'anisotropie, est un vecteur à trois composantes indépendantes (n=3).

2- Hamiltonien d'interactions entre moments magnétiques. Dimensionalité du paramètre d'ordre et dimensionalité d'espace

Les composés magnétiques peuvent être décrits, en première approximation, par l'hamiltonien d'échange suivant:

¹³ Dans la transition liquide→gaz, celle-ci est difficile à concevoir et il faut utiliser l'audacieux modèle du *réseau gazeux*. L'invariance par rotation d'un liquide entraîne que la distribution de ces atomes, ions ou molécules constitutifs ne dépend pas de la direction d'observation.

$$H = -\sum_{i,j} J_{ij} \left(a(S_i^{x} S_j^{x} + S_i^{y} S_j^{y}) + bS_i^{z} S_j^{z} \right)$$
(18)

ou $\bar{S}_{i,ou,j}$ représente un spin localisé sur un site i ou j du réseau cristallin et J_{ij} la constante de couplage entre deux spins voisins. Le cas a=b=1, pour lequel l'aimantation possède trois composantes (ou *degrés de liberté*¹⁴), c'est-à-dire n=3, correspond au modèle d'*Heisenberg*; le cas a=1 et b=0 au modèle XY (n=2) et enfin le cas a=0 et b=1 au modèle d'*Ising* (n=1). Lorsque les moments magnétiques sont couplés avec leurs voisins suivant toutes les directions de l'espace, la *dimensionalité d'espace d* vaut 3. Mais dans certains matériaux à structure lamellaire, on peut avoir des moments magnétiques couplés les uns aux autres seulement à l'intérieur de plans bien séparés ($J_{ij} \neq 0$ pour i et j appartenant à un même plan, $J_{ij} = 0$ si i et j sont situés sur des plans différents), deux plans successifs étant indépendants; ce sont des corps bidimensionnels pour lesquels d=2. Dans d'autres encore, les moments magnétiques interagissent seulement à l'intérieur de chaînes isolées magnétiquement les unes des autres: d=1 ($J_{ij} = 0$ si i et j sont situés sur des plans différents, $J_{ij} \neq 0$ pour i et j appartenant à un même xe).

☞ Les dimensionalités n et d sont totalement indépendantes.

E] Résultats généraux sur les transitions magnétiques du second ordre [2,8-12]

1- comportement critique, lois de puissance, lois d'échelle

Une transition de phase du second ordre se manifeste souvent par l'apparition d'une propriété nouvelle de la matière, caractérisée par une variable macroscopique résultant de phénomènes *coopératifs* ou *collectifs* à l'échelle microscopique. Au voisinage de la température de transition, les grandeurs thermodynamiques macroscopiques et les corrélations microscopiques suivent un *comportement critique* en *lois de puissance*. Le domaine de validité en température de ces lois s'étend sur la *zone des fluctuations critiques*. α , β , δ , γ , ν sont les *exposants critiques* associées aux différentes grandeurs thermodynamiques et A, B, Δ , Γ , ξ_0 les *amplitudes critiques* (fonctions du détail de la physique du système).

¹⁴ Degrés de liberté microscopiques à ne pas confondre avec les degrés de liberté macroscopiques de la règle des phases de Gibbs que sont les variables intensives dans G, F, H définissant, à l'équilibre thermodynamique, l'état macroscopique du système.

Longueur de corrélation :
$$\xi = \xi_0 \left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^{-\nu}$$
 (19)
Susceptibilité magnétique : $\chi = \Gamma \left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^{-\gamma}$ (20)
Chaleur spécifique : $C = \frac{A}{\alpha} \left[\left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^{-\alpha} - 1 \right] + A'$ (21)
Aimantation spontanée : $M = B \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{-\beta}$ (22)
Aimantation à T=T_c : $M = \Delta H^{\frac{1}{\delta}}$ (23)

Les hypothèses de *similarité* ou d'*invariance par changement d'échelles spatiale et thermodynamique*¹⁵ d'une part, et d'*homogénéité*¹⁶ du terme singulier de l'*énergie libre de Gibbs G*(μ_0H,T) d'autre part, permettent d'aboutir aux *lois d'échelle*, reliant les quatre exposants critiques thermodynamiques α , β , δ et γ entre eux¹⁷ :

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 (24)$$
$$\gamma = \beta(\delta - 1) (25)$$

L'hypothèse d'homogénéité de la fonction de corrélation Σ (d'exposant critique η) débouche sur une autre loi d'échelle :

$$\gamma = (2 - \eta) v$$
 (26)

La quatrième loi d'échelle fait intervenir la dimensionalité d'espace:

$$dv = 2 - \alpha (27)$$

¹⁵ Près du point critique, si l'on divise le réseau de spins en blocs dont les dimensions sont grandes devant celles de la maille, mais petites par rapport à la longueur de corrélation, chaque bloc se comporte comme un spin individuel, dont l'hamiltonien possède la même forme analytique que celui des spins individuels (18).

¹⁶ L'énergie libre du système G est une fonction homogène généralisée de la température réduite $t=(T-T_c)/T_c$ et du champ réduit $h=g\mu_BH/k_BT_c$.

¹⁷ Cette série d'hypothèses dues à Widom (1965) et Kadanoff et collaborateurs (1967) est bien décrite dans la thèse de Pierre Beauvillain, Magnétisme dipolaire des composés $LiTrF_4$

La fonction de corrélation de paires de spin $\Sigma(\vec{r},t) = \langle \vec{S}_i(\vec{0},0), \vec{S}_j(\vec{r},t) \rangle$ permet d'accéder à la longueur de corrélation et à la susceptibilité magnétique. Son comportement, à l'état stationnaire et à T_c, suit aussi une loi de puissance, $\Sigma \sim r^{2-d-\eta}$.

Outre la propriété d'homogénéité, la théorie des transitions de phase établit un caractère d'*universalité* des comportements critiques, patent dans les lois d'échelle (24) à (27), mais aussi dans les valeurs des exposants critiques. En effet, dans la limite des interactions à courte portée¹⁸, ils prennent des valeurs ne dépendant que des dimensionalités n et d. Toutes les autres caractéristiques du système, comme la symétrie détaillée du réseau cristallin, ou la valeur des spins, si elles influent sur la valeur même de la température de mise en ordre magnétique, s'avèrent non pertinentes pour le comportement critique¹⁹. Le tableau 1 met en évidence plusieurs classes d'universalité (classes de comportements universels). Considérons le cas d=2 (système bidimensionnel) : pour n=3, le système ne subit pas de transition à température finie; pour n=2, il présente un comportement étrange, dénommé *Kosterlitz-Thouless*, dans lequel l'aimantation spontanée ne prend pas de valeur finie à température non nulle et la chaleur spécifique ne présente pas d'anomalie, mais où, cependant, la longueur de corrélation et la susceptibilité divergent²⁰; enfin, pour n=1, un ordre bidimensionnel apparaît à température finie.

2- Théorème de Mermin-Wagner

Donc, les cristaux ferromagnétiques 2D à J_{ij} à très courte portée ne présentent pas d'ordre à longue distance à température finie pour n=2 et n=3. La théorie des ondes de spin (magnons) prévoit en effet une relation de dispersion quadratique, à faible k : $E(\vec{k}) = \hbar \omega_{\vec{k}} \propto k^2$ (28). A basse température, seul le niveau fondamental est occupé, peu

de magnons sont excités, et
$$M(0K) - M(T) \propto T^{\frac{d}{2}} \int_{0}^{\infty} \frac{x^{\frac{d-1}{2}}}{e^x - 1} dx$$
 (29), avec $x = \frac{E(\vec{k})}{k_B T}$.

Pour d=3, l'intégrale converge et $\Delta M(T) \propto T^{\frac{3}{2}}$ à basse température. Pour d=2,

⁽Tr=Dy,Er,Ho,Tb) : comportement critique, Université de Paris-Sud Centre d'Orsay, 1979, pages 138-146.

¹⁸ Dans le superéchange magnétique, où $J_{ij} \propto r^{-m}$ avec m≥11 [11,12], la décroissance spatiale de la constante de couplage est bien plus rapide que pour l'interaction dipolaire, par exemple.

¹⁹ Tant que la longueur de corrélation est beaucoup plus grande que les principales distances interatomiques, de nombreux détails microscopiques de l'hamiltonien s'avèrent sans importance pour la description des propriétés statiques au voisinage de la transition.
²⁰ Il s'agit d'une transition d'ordre infini car toutes les dérivées de l'énergie libre restent continues à

 $^{^{20}}$ Il s'agit d'une transition d'ordre infini car toutes les dérivées de l'énergie libre restent continues à $T_{\rm KT}$. Le mécanisme consiste en la formation de paires de vortex-antivortex qui modifient la description en théorie d'ondes de spins avec lesquelles ces paires coexistent.

l'intégrale présente une divergence logarithmique à faible x, si bien que même à température très faible, l'ordre à longue distance est détruit par les excitations (thermiques) des ondes de spin. Ce résultat fut rigoureusement établi en 1966 et porte le nom de *théorème de Mermin-Wagner*²¹ [11].

3- Classes d'universalité

n∖d	1	2	3	>4
			β=0.3647	
			γ=1.3866	
3		Pas d'ordre à	α=-0.116	
(Heisenberg)		longue distance	δ=4.802	
		à T≠0K	v=0.705	
			η=0.034	
		Comportement	β=0.346	Théories de
		de Kosterlitz-	γ=1.316	champ moyen
		Thouless, pas	α=-0.008	
2	Pas d'ordre à	d'ordre à longue	δ=4.803	β=1/2
(XY)	longue distance	distance,	v=0.669	$\gamma = 1$
	à T≠0K		η=0.034	α=0
		$\eta = 1/4^*$		δ=3
		β=1/8	β~5/16	
		γ=7/4	γ=1.2402	
1		α~0 ^{**}	a~0.135	
(Ising)		δ=15	δ~4.969	
		$\nu = 1$	v~0.622	
		η=1/4	η~0.005	

Tableau 1: valeurs des exposants critiques pour plusieurs modèles avec interactions à courte portée. *" $\gamma = \infty$ ". ** en toute rigueur la chaleur spécifique ne présente d'anomalie que pour α strictement égal à 0, comme en théorie de champ moyen. Pour de très faibles valeurs, mais non nulles, la chaleur spécifique diverge à T_c selon l'expression (21).

²¹ Pour un système de Heisenberg bidimensionnel, $M(H,T) \le \frac{Q}{\sqrt{T |\log H|}}$, avec Q=cte. Quand

 $H \to 0$, $M(H,T) \to 0$. Ce théorème a été étendu par la suite à d'autres types d'hamiltoniens (Zener, Hubbard, s-d, etc.) par S. Robaszkiewicz et R. Micnas, Phys. Stat. Sol. B, 73 (1976) 35.

Plusieurs commentaires s'imposent à la lecture du tableau 1 :

• à n fixé, la stabilité augmente avec d (autrement dit, la zone des fluctuations critiques diminue quand d augmente);

• pour les dimensionalités d'espace supérieures à 4, les théories de *champ moyen*, ou *moléculaire*, dont celle de Landau survolée en C] constitue une généralisation formelle (Van der Waals pour les fluides, Curie-Weiss pour les ferromagnétiques, Bragg-Williams pour les alliages, Néel pour les antiferromagnétiques et les ferrimagnétiques, Hartree-Fock pour les électrons corrélés, etc.), qui négligent les fluctuations critiques et donc l'ordre à courte distance, restent strictement valables;

• à d=4 (non représentée dans le tableau 1) avec des interactions à courte portée, ou à d=3 dans un ferromagnétique uniaxe avec des interactions dipolaires prédominantes, il faut ajouter des corrections logarithmiques aux lois de puissance (la divergence d'un logarithme étant plus faible que celle d'une puissance, la théorie de Landau est encore approximativement correcte) de sorte que²² :

$$\chi \propto \left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^{-1} \left| \ln \left(\frac{T-T_c}{T_c}\right) \right|^{\frac{1}{3}}, C \propto \left| \ln \left(\frac{T-T_c}{T_c}\right) \right|^{\frac{1}{3}}, M \propto \left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^{-\frac{1}{2}} \left| \ln \left(\frac{T-T_c}{T_c}\right) \right|^{\frac{1}{3}};$$

• à d fixé, la stabilité augmente quand n diminue.

L'aiout d'interactions dans l'hamiltonien du système (18)modifie considérablement son comportement critique toujours dans le sens d'une stabilisation. Celui-ci devient ainsi le siège de phénomène(s) de "crossover(s)" entre les différents comportements. Par exemple, pour un composé à d faible, les couplages tridimensionnels résiduels provoquent un "crossover" vers un comportement à d plus élevée, à une température étroitement liée à leur énergie. L'introduction de l'énergie aux extrémités de dislocations-vis dans un cristal peut réduire les exposants critiques du comportement Kosterlitz-Thouless à des valeurs finies. L'anisotropie uniaxiale, quant à elle, ouvre un gap dans le spectre des ondes de spin qui supprime la divergence de l'intégrale (29). De même, les interactions dipolaires, toujours présentes dans les matériaux magnétiques, et dont la longue portée²³ les rend non négligeables en dessous d'une certaine température, induisent une anisotropie (de forme) de type XY ou Ising et donc un "crossover" vers un comportement à n plus bas. Si elles n'introduisent pas à proprement parler un gap dans

le spectre magnétique, à faible k, la relation de dispersion (28) devient $\propto k^{\frac{1}{2}}$, ce qui entraîne l'ouverture d'un pseudo-gap permettant une mise en ordre à longue distance à

 $^{^{22}}$ Pierre Beauvillain, Magnétisme dipolaire des composés LiTrF₄ (Tr=Dy,Er,Ho,Tb) : comportement critique, Université de Paris-Sud Centre d'Orsay, 1979, pages 153-165.

 $^{^{23}}$ Elles décroissent en r^{-3} .

température non nulle. Enfin, le couplage spin-orbite constitue la source d'anisotropie intrinsèque du matériau. En fait, lorsque tous les effets évoqués ci-dessus sont présents dans le système, plusieurs "crossovers" interviennent dans un ordre indiqué par leur énergie respective: la température de "crossover" T_{CO} augmente avec l'énergie des interactions. Dans le cas idéal où ces "crossovers" se déroulent près du point critique (couplages 3D et anisotropie faibles), on peut également les détecter en déterminant le(s) changement(s) d'exposant(s) critique(s) à l'approche de T_C.

F] Détermination de l'exposant critique de la susceptibilité magnétique statique

1- Méthodes

Il existe au moins deux méthodes pour déterminer γ . Souletie²⁴ a proposé une extension de la loi de puissance pour la susceptibilité magnétique (20) :

$$\chi = \frac{C}{T} \left(\frac{T - T_c}{T} \right)^{-\gamma}$$
(30)

où C représente la constante de Curie. Cette expression commode couvre une gamme de température s'étendant du voisinage de T_c (quand $T \rightarrow T_c^+, \chi \rightarrow \left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^{-\gamma}$) aux hautes températures (quand T>>T_c, $\chi \rightarrow \frac{C}{T - \theta_{c}}$, la loi de Curie-Weiss avec $\theta_{p} = \gamma T_{c}$). Par conséquent, le tracé de $\log\left(\frac{\chi T}{C}\right)$ en fonction de $\log\left(1-\frac{T_c}{T}\right)$ révèle l'évolution de γ avec la température et permet, en principe, de détecter les "crossovers" successifs du système. La seconde représentation graphique possible consiste, selon Kouvel et Fisher²⁵, à représenter $\gamma(T) = (T_c - T) \frac{d}{dT} [\ln \chi(T)]$ (31) dans la gamme de température dans laquelle les fluctuations critiques se manifestent.

2- Exemples

²⁴ J. Souletie, J. Phys. Fr., 49 (1988) 1211.
²⁵ J. S. Kouvel, M. E. Fisher, Phys. Rev., 136 (6A) (1964) 1626-1632.

La figure 8 montre le graphe log-log pour les susceptibilités selon les directions [110] et [001], corrigées des effets de champ démagnétisant et des contributions des fautes d'empilements, dans un monocristal de La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇ de symétrie I4/mmm avec l'axe 4 parallèle à \vec{c} .



Figure 8 : courbes donnant les variations de $\log\left(\frac{\chi T}{C}\right)$ en fonction de $\log\left(1 - \frac{T_C}{T}\right)$ dans

les directions [110] et [001] pour La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇ (T_C=108K). Les barres d'erreur ne figurent pas sur ce graphe par souci de clarté. L'insert en bas contient $\chi_{[110]}$ et $\chi_{[001]}$ en fonction de la température dans la zone du "crossover" avec la dimensionalité de spin.

A haute température, $\chi_{[110]}$ se confond avec $\chi_{[001]}$, montrant l'absence de toute anisotropie²⁶. Au refroidissement, à T~157K, les deux courbes se séparent (le phénomène est plus visible sur les courbes de susceptibilité que sur le graphe log-log). Ceci signifie que les moments commencent à s'aligner préférentiellement dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) et que donc l'anisotropie XY devient dominante. A T~125K, on observe un point d'inflexion sur la courbe $\log\left(\frac{\chi T}{C}\right) = f\left(\log\left(1 - \frac{T_{C}}{T}\right)\right)$, probablement relié à la double

inflexion de la susceptibilité apparente. Juste sous cette température, γ "diverge" puis décroît graduellement vers des valeurs inhabituelles, mais néanmoins remarquablement bien définies. L'analyse en développements à haute température des modèles Heisenberg et XY bidimensionnels classiques donne γ ~2.8-3.2. L'application des lois d'échelle aux exposants calculés par la technique du groupe de renormalisation pour le modèle XY bidimensionnel conduit à γ =2.4±0.5. D'un autre côté, la divergence exponentielle suggérée par J. M. Kosterlitz pour un aimant de type XY 2D est équivalente à " γ =∞". La valeur de γ ~5.8 se trouve entre toutes ces estimations. A T~117K, un changement de pente très net intervient et γ prend des valeurs typiques des systèmes 3D dans le tableau 1.



Figure 9 : dépendance en température de la susceptibilité selon [110] (gros ronds vides) et [001] (petits ronds pleins) et de leur inverse, dans $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$. La ligne en petits traits rouges représente le meilleur ajustement non linéaire obtenu avec un modèle de

²⁶ Ou plutôt, montrant une anisotropie aussi infime qu'indétectable par magnétométrie à Squid.

type Heisenberg 2D, pour la susceptibilité selon [110] sur l'intervalle [134,320] K, et la ligne en petits traits bleus le meilleur ajustement avec la loi de Curie-Weiss pour l'inverse de la susceptibilité selon [110] sur l'intervalle [430,600] K, par la méthode des moindres carrés. L'insert en haut contient la longueur de corrélation calculée avec le modèle Heisenberg 2D. La valeur de C extraite de l'ajustement avec la loi de Curie-Weiss, ~0.722K, s'accorde avec celle calculée théoriquement ~0.704K. La température de Curie paramagnétique vaut, d'après l'ajustement, $\theta_p \sim 278.1$ K.



Figure 10 : longueur de corrélation magnétique intraplanaire de $BaNi_2(PO_4)_2$ en fonction de la température [11]. La courbe pleine montre l'ajustement au modèle de Kosterlitz et Thouless.

Le phosphate $BaNi_2(PO_4)_2$ est un antiferromagnétique de type XY quasi-2D, comme le montre sur la figure 10 l'ajustement de la longueur de corrélation magnétique, mesurée en fonction de la température par diffusion neutronique quasi-élastique, à

l'expression de Kosterlitz-Thouless $\xi \propto \exp\left(\frac{b}{\sqrt{\frac{T}{T_{\kappa T}}-1}}\right)$ (32). Ces études dans le

domaine du magnétisme des solides cristallins illustrent bien la nécessité de disposer de monocristaux de grandes dimensions et de qualité suffisante pour les mesures physiques visées.

G] Transitions de phases dans les verres de spin [13]

Un système magnétique désordonné présentant à basse température une phase verre de spin dans laquelle les moments magnétiques sont gelés dans des directions aléatoires, sans ordre à longue distance, manifeste un certain nombre de propriétés : a – une susceptibilité magnétique alternative (c-à-d la réponse à un champ magnétique alternatif de faible amplitude) piquée à la température de gel, T_g; b – une chaleur spécifique dépourvue de singularité à T_g; c – une aimantation rémanente en dessous de T_g dont la relaxation est logarithmique aux temps longs. Les verres de spin possèdent deux caractéristiques : désordre (par exemple, cationique²⁷) et frustration. La frustration provient du fait qu'une configuration magnétique ne permet pas à des spins de satisfaire toutes leurs interactions avec les spins voisins.

La nature de cette transformation paramagnétique→verre de spin a suscité deux types de description. La première décrit un gel progressif se produisant sur une gamme de température étendue, processus thermiquement activé similaire à celui de la transition vitreuse. Il s'agit de modèles d'amas superparamagnétiques et de modèles à deux niveaux qui rendent bien compte de c – mais non de a -. La seconde s'inspire de la théorie de champ moyen des transitions de phase, se produisant à une température bien définie, éventuellement accompagnée de phénomènes critiques, et dont une des prédictions les plus marquantes est le comportement singulier de la partie non linéaire de l'aimantation statique au point de transition T_c . Les modèles de champ moyen postulent une interaction d'échange entre spins de portée infinie, distribuée suivant une loi de probabilité P(J_{ij}) telle que :

$$\langle J_{ij} \rangle = \frac{J_0}{N} \text{ et } \langle (J_{ij} - \langle J_{ij} \rangle)^2 \rangle = \frac{J^2}{N}$$
 (33)

²⁷ Toutefois des travaux récents ont montré que le désordre cationique n'est pas une condition nécessaire à l'existence d'un comportement de type verre de spin : F. Ladieu, F. Bert, V. Dupuis, E. Vincent and J. Hammann, J. Phys. : Condens. Matt., 16 (2004) S735-S741.

où N est le nombre de spins. Le diagramme de phases magnétiques dans le cas de spins d'Ising a été calculé dans la deuxième moitié des années 1970 : pour $\frac{k_BT}{J}$ ($\langle 1$ et aux faibles valeurs de $\frac{J_0}{J}$, une phase verre de spin est obtenue, dont le paramètre d'ordre est le carré d'un spin $\langle S_i \rangle^2$. La variable conjuguée (ici, le champ magnétique) doit par conséquent être changée (H \leftrightarrow H²) pour que les lois de puissance (20)-(23) et d'échelle (24)-(25) restent applicables. Dans le cas où J₀=0, le comportement de l'aimantation dans la phase paramagnétique se déduit d'un développement en puissances impaires du champ magnétique pour $\frac{\mu_0 H}{k_B T}$ ($\langle 1$:

$$\frac{M}{M_0} = \frac{H}{k_B T} - a \left(\frac{H}{k_B T}\right)^3 + b \left(\frac{H}{k_B T}\right)^5 + \dots (34)$$

Figure 11 : diagramme de phase « $T-J_0$ » en champ nul pour le verre de spin d'Ising à interactions de portée infinie (adapté de [13]).

Quand
$$T \to T_C = \frac{J}{k_B}$$
, $a \propto \frac{1}{T - T_C}$ et $b \propto \frac{1}{(T - T_C)^3}$, et à l'isotherme critique :

$$\frac{M}{M_0} = \frac{H}{k_B T_C} - \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{H}{k_B T_C}\right)^2 + \dots (35)$$

La transition verre de spin s'avère donc assez subtile, puisque ce sont les coefficients des termes non linéaires de l'aimantation en fonction du champ magnétique qui divergent à la température critique. Sous l'effet du ralentissement critique, les mesures d'aimantation près de T_C peuvent conduire à des résultats erronés car la susceptibilité alternative diffère de la susceptibilité statique. Il faut par conséquent mesurer l'aimantation refroidie sous champ faible (inférieur à quelques centaines d'œrsteds, courbe dite « field-cooled ») à partir d'une température supérieure à T_C , et qui évolue peu en dessous de T_C . L'aimantation peut être analysée au moyen de l'expression suivante :

$$M = \chi_0(T)H - \chi_1(T)H^{a(T)}$$
(36)

En théorie de champ moyen, $a(T_C)=2$. Cet exposant s'obtient en représentant a-1 en fonction de $(T-T_C)/T_C$. Par contre, si l'on refroidit le verre de spin en champ nul (courbe dite « zero field-cooled ») et que l'on établit le champ à basse température, on fait apparaître une aimantation plus basse que celle « FC » au même champ et qui augmente avec la température à cause du dégel progressif des spins. Ce comportement ZFC \neq FC constitue une signature de l'état verre de spin. Les deux aimantations se rejoignent à la température de gel. L'ajout de degrés de liberté supplémentaires aux spins, comme dans un système de Heisenberg à distribution gaussienne de J_{ij}, complique le diagramme de phases « T-J₀ », en faisant apparaître des séquences de transitions de phases passant par des états magnétiques mixtes dits « semi-verre de spin » [14] dans lesquels ferromagnétisme et verre de spin coexistent.

Figure 12 : diagramme de phase « $T-J_0$ » en champ nul pour le verre de spins (classiques) d'Heisenberg à distribution de couplages gaussienne et à interactions de portée infinie [15]. P=paramagnétique, F=ferromagnétique, SG=verre de spin, M1=phase mixte dans laquelle les composantes transverses des spins sont gelées et la composante longitudinale ordonnée et M2=phase mixte identique mais dans laquelle la symétrie des répliques est brisée. La transition M1 \rightarrow M2 est du *troisième ordre*, c-à-d identifiable par la discontinuité de $\partial(C_p/T)/\partial T$, qui requiert des mesures extrêmement bien régulées thermiquement. Le point (1,1) est dit *multicritique*.

H] La transition rugueuse en croissance cristalline [16,17]

En croissance cristalline par solidification, la transition liquide \rightarrow solide est toujours du premier ordre, avec un seuil de nucléation²⁸ dont les principales caractéristiques figurent dans le cours des Houches de 2001 de Jean-Paul Garandet [18]. La ΔG^* dans l'expression (6) correspond assez bien à l'énergie d'activation de la viscosité, ou à celle de l'autodiffusion, dans la phase liquide pure. Si la croissance intervient en solution, alors cette énergie d'activation doit contenir une contribution de désolvatation, en général de l'ordre de grandeur des interactions solvant-soluté [19]. Alors qu'au refroidissement, la transition subit toujours une hystérèse, au chauffage, elle se produit toujours à l'équilibre²⁹, car le mécanisme de fusion procède très souvent d'une instabilité

²⁸ Pour les tirages de cristaux non initiés sur germe.

²⁹ Dans des conditions de chauffage continu, par radiation de corps noir, par convection et/ou par conduction. Certaines techniques de chauffage par impulsion laser permettent de surchauffer un solide au dessus de sa température de fusion : Emil N. Sobol, Phase transformations and ablation in laser-treated solids, John Wiley & Sons, 1995. D'autre part, dans les cristaux moléculaires, la

phononique de surface. Plusieurs expressions de la vitesse de croissance se trouvent dans le cours de Kenneth Jackson de l'École internationale d'été de croissance cristalline tenue à Berlin en août 2004 [16] et dans son ouvrage magistral [20]. En croissance cristalline à partir de l'état fondu, la force motrice de la transition, $-\Delta G$, s'exprime souvent en termes de surfusion, ΔT , qui quantifie l'écart à la température d'équilibre de l'interface de solidification, conséquence, entre autres, du couplage entre champs thermique et solutal :

$$T_{\text{int}} = T_f - \ell \left(C_f - C_{liq}(0) \right) - \Delta T_{cin}(\mathbf{v}_c) - \Delta T_{courb}$$
(37)

où ℓ représente la pente du liquidus, C_f la composition pour laquelle le cristal fond à la température T_f. Δ T_{cin} mesure la surfusion cinétique inhérente au non-équilibre de la croissance, c'est-à-dire à la différence de potentiel chimique entre les phases liquide et solide à l'interface, entraînant les processus atomiques de surface impliqués dans la cristallisation. Quand la vitesse de croissance vaut zéro, la surfusion cinétique disparaît : c'est quasiment le cas pour une croissance sur interface rugueux où Δ T_{cin}=k₃v_c~0 (k₃=constante). En revanche, pour une croissance en v_c résulte du mécanisme interfacial de

croissance (germination 2D -
$$\Delta T_{cin} \propto \frac{1}{k_4 - \ln(v_c)}$$
-, croissance en spirale - $\Delta T_{cin} \propto \sqrt{v_c}$ -,

processus de mâcles rentrantes, etc.). $\Delta T_{courb} = k_5 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$ quantifie la surfusion liée à

la courbure de l'interface (l'énergie de surface se trouve modifiée), avec $k_5 = \frac{\sigma_{s\ell}}{\Delta S_f}$ le

coefficient de Gibbs-Thomson, r_1 et r_2 les rayons de courbure principaux. Les termes de courbure et de constitution correspondent à des écarts à la température d'équilibre T_f à l'interface, et peuvent se calculer à partir des relations de la thermodynamique à l'équilibre. D'autre part, une force motrice élevé au seuil de nucléation entraînera un écart important à la température d'équilibre de l'interface de solidification si et seulement si les phases solide et liquide possèdent des chaleurs spécifiques très différentes. La figure 13 montre l'énergie libre de KPb₂Cl₅ en fonction de la température de part et d'autre du point de fusion. Dans ce composé, la surfusion typique au seuil de nucléation vaut environ 38 K, ce qui correspond à une affinité maximale de cristallisation de l'ordre de 0.67RT_n.

nécessité de franchir une barrière d'activation thermique de la réorientation de certains groupements moléculaires se manifeste à la solidification mais pas à la fusion.

Figure 13 : potentiel standard de Raoult de KPb_2Cl_5 en fonction de la température. T_n désigne la température de nucléation généralement observée (ici, par analyse enthalpique différentielle).

Il peut donc paraître surprenant, à première vue, que la transition rugueuse ait été traitée, entre autres grâce à la technique du groupe de renormalisation, en théorie des transitions de phases du second ordre. Plus surprenant encore, le fait qu'en théorie d'Ising, on suppose l'existence d'un réseau dans les deux phases solide... et liquide. En fait, l'origine de cette transition s'avère purement entropique. Non seulement la tension de surface ainsi que la plupart des autres propriétés de surface restent continues à la transition rugueuse, mais surtout, toutes les dérivées de la tension de ligne³⁰ d'une marche sur cette surface sont nulles à la température de cette transition, T_R [17]. Lorsque les atomes d'un liquide se trouvant au voisinage de l'interface de solidification possèdent un potentiel d'interaction bien défini avec un site proche occupé, et un autre tout à fait distinct avec un site proche inoccupé, ils appartiennent à une classe d'universalité de type Ising. Le caractère occupé ou vide d'un site atomique à l'interface

³⁰ La tension de ligne est l'énergie libre d'une marche, $\gamma = \Delta H_{\ell} - T\Delta S_{\ell}$. $T_R = \frac{\Delta H_{\ell}}{\Delta S_{\ell}}$. Pour T>T_R,

il devient favorable d'introduire des marches à l'interface de croissance, jusqu'à ce que leurs interactions répulsives en limite la concentration. L'enthalpie de formation d'une marche est bien sûr liée aux énergies de liaisons qui se font et se défont en permanence à l'interface de solidification à l'équilibre, et l'entropie de formation d'une marche fonction des configurations de liaisons accessibles au système.

supposée monoatomique (d=2) remplace le signe + ou – d'un spin et l'hamiltonien d'interaction entre deux colonnes d'atomes sur les sites i et i+j reste formellement analogue à celui de la relation (18) avec a=0 et b=1 :

$$H_{I \sin g} = \frac{V}{2} \sum_{i} \sum_{j} \left| h_{i} - h_{i+j} \right|$$
(38)

avec i l'indice d'une pile d'atomes sur le site i à l'interface de solidification, j celui d'une pile plus proche voisine, h_i la hauteur de la pile d'atomes i et V la demi-énergie d'interaction entre deux atomes plus proches voisins. Les théories de croissance cristalline parues dans les années 1950-1960, dont celle de Burton, Cabrera et Frank, et celle de Jackson, idéalisaient l'interface de solidification à un plan monoatomique et s'inscrivent donc dans la classe d'universalité Ising 2D. Les exposants critiques de nombreuses transitions rugueuses ont été mesurées par diffraction des rayons X³¹. Jackson a introduit un paramètre permettant, dans un modèle 2D d'interface liquide-

solide à l'équilibre, de prédire le point critique de la transition rugueuse : $\alpha = \frac{\Delta H_f}{RT_f} \frac{\eta_\ell}{Z}$,

avec η_{ℓ} le nombre de sites atomiques plus proches voisins à l'interface et Z la coordinence de l'atome dans le massif. Le critère émis par Jackson prédit que le mode de croissance est continu (interface rugueux) ou latéral (interface plan) selon que $\alpha \leq \alpha_{\rm C}$ ou $\alpha > \alpha_{C}$, avec $\alpha_{C} = 2$, en théorie de champ moyen (Bragg-Williams) 2D. Un modèle d'Ising 3D mène à α_{c} =3.2 et d'Ising 2D exact à α_{c} =3.5. Les cristaux de KPb₂Cl₅, Tl₃PbX₅ (avec X=Cl,Br) possèdent des facteurs de Jackson au minimum égaux à 3.95, 5.2 et 5 et leur croissance par solidification dirigée de type Bridgman en ampoule scellée s'avère toujours facettée. Les surfaces rugueuses ($\alpha \le \alpha_C$) donnent des croissances relativement rapides à faible surfusion, sans nucléation de surface et isotropes. Les surfaces lisses ($\alpha > \alpha_{C}$) requièrent le franchissement d'une barrière d'activation au dépôt de chaque couche, en particulier les surfaces à structure compacte. Il arrive fréquemment qu'une surface facettée, donc de croissance lente, corresponde à une des distances inter-réticulaires les plus grandes dans la structure cristallographique du composé considéré ($V_{hkl} \propto d_{hkl}^{-1}$). Il apparaît donc que ce facteur corrélé aux propriétés de rugosité de l'interface de solidification comporte une variation d'entropie (différence d'entropie entre la phase liquide et la phase solide à l'interface) ainsi qu'un rapport purement géométrique inférieur à 1, mais tendant vers 1 pour les faces aux empilements les plus compacts et diminuant pour les autres faces. La quantité dont le comportement définit le mieux la transition rugueuse reste la fonction de corrélation d'une hauteur de marche

³¹ I. Vilfan et J. Villain, Surface Science, 257 (1991) 368-388.

 $\langle [h(\vec{r}_0) - h(\vec{r}_0 + \vec{r})]^2 \rangle$. Lorsque celle-ci diverge à grand \mathbf{r} , l'interface est dite rugueuse, lorsqu'elle prend une valeur finie pour tout \mathbf{r} , l'interface est dite plane (ou lisse). Des modèles plus sophistiqués, s'appuyant sur des hamiltoniens dits « SOS »³² dans lesquels l'hamiltonien (38) est modifié de telle manière que la fonction de partition du système soit gaussienne et discrète, et en incluant d'autres interactions stabilisatrices, suggèrent que des transitions rugueuses relèveraient de la classe Kosterlitz-Thouless, c-à-d sans anomalie de chaleur spécifique.

I] Cristaux pour l'optique

Il existe des descriptions en théorie de Landau de phénomènes optiques, comme les avalanches de photons dans les cristaux fortement dopés ions de terre rare, et le seuil laser d'une cavité optique. Dans le premier cas, les effets de seuil (puissance, ralentissement critique), les analogies entre aimantation et population du niveau métastable, entre température et taux de pompage entre états excités, entre champ extérieur et taux de pompage à partir du fondamental, l'établissement d'une loi de Curie et la divergence d'une susceptibilité « optique » au seuil, la divergence de la longueur de corrélation électrostatique (avec un exposant 1/2) au seuil, sont décrits dans la thèse de Stéfan Guy et les travaux de Marie-France Joubert³³. L'écart à l'équilibre, pour des niveaux d'énergie excités rapidement thermalisés, est donné grosso-modo par l'énergie de la bande d'absorption dite « zéro phonon » U_{ZPL} qui constitue, à la limite T \rightarrow 0 K, la différence d'énergie libre (de Helmholtz) requise pour exciter les électrons des couches les plus externes d'un ion tout en maintenant la température du bain de phonons environnant constante. La luminescence souhaitée impose un écart à l'équilibre F_{ZPL}>>RT bien plus important que dans les solidifications mises en œuvre pour l'élaboration d'un monocristal de grande qualité optique, ce qui rend préférable l'utilisation du terme « bifurcation » pour désigner ces « transitions de phases » très hors-équilibre et vérifiant la relation (16). Les transferts d'énergie entre paires d'ions de terre rare se comprennent à partir du développement multipolaire de leur interaction électrostatique. Ces interactions entre deux ions sont à moyenne portée (r-6, r-8, essentiellement) et

³² Solid on solid :
$$H_{"SOS"} = \frac{V}{2} \sum_{i} \sum_{j} \left| h_{i} - h_{i+j} \right|^{2} + Vg^{2} \sum_{i} h_{i}^{2} - \sum_{i} \Delta \mu_{i} \cdot h_{i}$$
 (39), avec g^{2} un

champ stabilisateur tendant à localiser l'interface à $\langle h \rangle = 0$ et $-\Delta \mu_i$ la force motrice de la croissance cristalline, analogue à un champ appliqué qui peut-être différent pour chaque site [17]. ³³ Stéfan Guy, thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1, 1997 ; S. Guy, M.-F. Joubert, B. Jacquier, Phys. Rev. B, 55 (13) (1997) 8240-8248 ; M.-F. Joubert, Optical Materials, 11 (1999) 181-203. favorisent par conséquent à forte concentration le moyennage des interactions (donc la description en champ moyen). Nous développons plus en détails dans ce paragraphe l'analogie entre le seuil laser de certaines cavités et les transitions de phases.

1- Description semiclassique d'une bifurcation laser simplifiée [21-27]

Un laser à solide est constitué d'un cristal assurant la fonction d'amplificateur optique (ou "milieu à gain") et d'un système de miroirs formant une boucle de rétroaction (figure 14).

Figure 14 : cavité optique linéaire.

Initialement, les électrons des ions optiquement actifs répartis dans un volume V_o du cristal sont portés de leur état fondamental vers un état excité au moyen d'un système de pompage (lampe, laser, etc.). Une partie de ces électrons excités relaxe vers le niveau fondamental, par le mécanisme d'émission spontanée (dont l'origine se trouve dans le bruit quantique du champ électromagnétique) et produit ainsi un rayonnement incohérent, de fluorescence, dont les photons possèdent des vecteurs d'onde aléatoirement distribués. Parmi ces photons, certains présentent une impulsion strictement parallèle à l'axe de la cavité et se propagent donc dans un des deux sens jusqu'à la coordonnée longitudinale d'un miroir. L'un des miroirs renvoie tous les photons dans l'axe de la cavité. L'autre miroir laisse sortir une partie de ces photons hors de la cavité laser, assurant ainsi un couplage avec le milieu extérieur, et renvoie vers le cristal l'autre partie, de sorte qu'il s'instaure une oscillation du champ électrique à l'intérieur de la cavité. Arrivés de nouveau dans le cristal, la collision du photon réfléchi avec un ion excité se solde par l'émission, cette fois-ci stimulée, d'un photon identique à ce dernier. Et ainsi de suite. Le champ laser finit par émerger lorsque l'inversion de population, autrement dit le nombre relatif d'électrons excités, compense les pertes dans la cavité,

c'est-à-dire le nombre de photons sortant de celle-ci. Il existe une relation de phase³⁴ bien déterminée entre le champ entrant dans le cristal et celui qui en sort. De plus, l'intensité sur un tour de cavité (de longueur optique ℓ) se conserve :

$$E_{sortie} = \sqrt{G}e^{i\varphi}E_{entrée}$$
 (40)

où G représente le gain optique dû au processus d'émission stimulée à la traversée du cristal et $\varphi = \frac{\omega \ell}{c}$ un déphasage. Comme la phase de l'oscillation et la distribution transverse du champ se conservent également sur un tour, le rayonnement produit à la sortie de la cavité est cohérent spatialement et temporellement, c'est-à-dire que la lumière se trouve concentrée dans un espace défini et sur un domaine spectral étroit. D'un point de vue phénoménologique, le fonctionnement laser de la cavité est régi par un système d'équations différentielles décrivant l'évolution spatiotemporelle du champ électrique (équation de Maxwell (41)), de la polarisation du cristal induite par ce dernier et des populations des deux niveaux électroniques (a et b) impliqués dans la bifurcation laser³⁵:

$$\frac{1}{c}\frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial E}{\partial z} + \frac{\kappa}{c}E + \frac{ic}{2\omega_c}\Delta_{\perp}E = -i\frac{\mu_0\omega_c C}{2}P \quad (41)$$
$$\frac{\partial P}{\partial t} = i(\omega_0 - \omega_c)P - \gamma_{ab}P + \frac{iEd}{2\hbar V_c}D \quad (42)$$
$$\frac{\partial D}{\partial t} = i\frac{2V_o}{\hbar}(E^*P - EP^*) - \gamma(D - D_0) \quad (43)$$

dans lesquelles E et P représentent les amplitudes du champ et de la polarisation projetées sur un mode propre de volume V_c de la cavité vide³⁶, $\kappa = \frac{C\sigma}{\epsilon_{o}} - \frac{nc^{2}}{\ell} \ln(R_{1}R_{2})$

le coefficient de pertes de la cavité vide (R_{1,2} correspond aux coefficients de réflexion des miroirs de la cavité, σ à la conductivité électrique), $\gamma = \gamma_a = \gamma_b$ les constantes de relaxation de population des niveaux a et b, γ_{ab} la constante de relaxation de la polarisation (minimale et égale à $(\gamma_a + \gamma_b)/2$ lorsque que seule l'émission spontanée contribue à la

³⁴ Il s'agit de la phase du champ électrique, et non d'une phase thermodynamique.

³⁵ Équations non linéaires de Bloch (42,43) des éléments non diagonaux σ_{ab} et diagonaux $\sigma_{aa,bb}$ de la matrice densité associée aux N ions optiquement actifs. ³⁶ c'est-à-dire du jeu de miroirs en l'absence de cristal.

relaxation), D=N(σ_{aa} - σ_{bb}) l'inversion de population, $D_0 = N \left(\frac{P_b}{\gamma_b} - \frac{P_a}{\gamma_a} \right)$ l'inversion de

population en l'absence de champ laser ($P_{a,b} = \frac{Se_{a,b}I_{pompage}}{\hbar\omega_0}$ désigne les taux de pompage, $\gamma_{a,b}$ les fréquences de déclin incohérents, $I_{pompage}$ l'intensité de pompage, $se_{a,b}$ les sections efficaces), $d = |\langle b | \vec{\mu} | a \rangle|^2$ avec $\vec{\mu}$ l'opérateur dipolaire, ω_0 et ω_c les fréquences respectives de la transition optique et de la cavité. La largeur en fréquence (dite homogène) du laser s'exprime de la façon suivante³⁷ :

$$\Delta\omega_{h} = \sqrt{\gamma_{ab}^{2} + \left(\frac{dE}{\hbar}\right)^{2} \frac{\gamma_{ab}}{2\gamma_{a}\gamma_{b}} (\gamma_{a} + \gamma_{b})}$$
(44)

Pour établir ce système d'équations différentielles, un grand nombre d'hypothèses et d'approximations ont été nécessaires :

• le champ électrique $\vec{E} = \vec{E}(r, z, t)e^{i(\omega t - kz)}$ est polarisé rectilignement parallèle à l'axe de la cavité, sa pulsation de fréquence quasiment résonnante ($\omega \approx \omega_0$), son amplitude varie dans le temps et l'espace beaucoup plus lentement que l'exponentielle complexe, et son interaction avec la cavité agit sur les pertes et en privilégiant certaines fréquences d'oscillations ;

• l'amplitude et la phase de l'onde varient peu à l'échelle de la longueur d'onde et pendant une période optique : $\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} \langle \langle k \frac{\partial E}{\partial z}, \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} \langle \langle \omega_c \frac{\partial E}{\partial t}, \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} \langle \langle \omega_c \frac{\partial P}{\partial t}, \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \langle \langle k^2, \frac{\partial P}{\partial t}, \frac{\partial P}{\partial t^2} \rangle \rangle$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} \langle \langle \omega_c^2 , \frac{\partial \varphi}{\partial k} \langle \langle k , \frac{\partial \varphi}{\partial t} \langle \langle \omega_c ;$$

• le cristal est isotrope, isolant (obéissant à la loi d'Ohm), non magnétique, faiblement dopé (concentration en ions optiquement actifs diluée), uniforme, et ne modifie pas significativement la distribution des modes longitudinaux et transverses de la cavité ;

• l'énergie entre le champ et les ions optiquement actifs provient exclusivement de l'interaction dipolaire et un seul électron est impliqué dans la transition entre les niveaux a et b non dégénérés ;

 $^{^{37}}$ Si une dégénérescence hypothétique du niveau a était levée par l'existence de symétries non équivalentes sur les sites atomiques, la présence d'isotopes, d'impuretés, de contraintes thermiques, etc., il résulterait du peuplement thermique et des variations de champ cristallin une largeur inhomogène $\Delta \omega_i$. En l'absence de dégénérescence, des variations de champ cristallin peuvent également contribuer à l'élargissement inhomogène par un déplacement continu du niveau a [30].

• l'approximation séculaire au cours du passage dans la représentation tournante : $e^{\pm i 2\omega t} \langle \langle 1. \rangle$

Le système d'équations différentielles (41), (42) et (43) se trouve démultiplié autant de fois qu'il existe de modes longitudinaux et transverses dans la cavité, à ceci près qu'il faut tenir compte de l'effet des saturations croisées entre modes. Lorsque le nombre de modes coexistant dans la cavité atteint la centaine, il devient alors impératif de passer à une description continue, dans l'espace et dans le temps, du champ électrique, de la polarisation du cristal et des populations des niveaux a et b. Les intervalles de fréquence

respectifs entre les modes longitudinaux, $\Delta \omega_{L} = \frac{\pi C}{\ell}$, et transverses,

$$\Delta \omega_{T} = \Delta \omega_{L} \arccos\left(\frac{\ell}{n\Re}\right) \text{ (avec } \Re = \frac{kw_{0}^{2}}{2}, \text{ } w_{0} \text{ la taille du mode), introduisent deux}$$

temps caractéristiques supplémentaires (propres à la cavité vide), dont on suppose qu'ils sont beaucoup plus courts que tous les autres temps caractéristiques du laser. De plus, on suppose que les écarts en fréquence entre la pulsation du champ, celle de Bohr et celle de la cavité restent beaucoup plus petits que les écarts en fréquence entre ces modes : $\omega - \omega_{0,c} << \Delta \omega_{L,T}$. Pour un élargissement de la raie laser purement homogène $(\omega_0 \pm \Delta \omega_h/2)$, on obtient donc :

$$\Delta \omega_{i} \langle \langle \gamma_{a,b}, \gamma_{ab}, \omega - \omega_{0,c}, \frac{\kappa}{c} \langle \langle \Delta \omega_{L,T} \rangle \rangle$$
(45)

Nous écartons les cas des cavités linéaires dont les faces du cristal amplificateur ne sont pas taillées à l'angle de Brewster, et/ou à élargissement inhomogène dans lesquelles les ondes stationnaires peuvent ajouter une (ou plusieurs) échelle(s) de temps supplémentaire(s) (associée(s) aux battements entre modes, et à d'éventuels couplages entre ceux-ci), par l'effet sélectif à la fois en distance et en fréquence de « combustion de trous »³⁸ dans la courbe de gain G(ω) et/ou la distribution statistique des fréquences optiques ω_0 à l'origine de $\Delta \omega_{inh}$. Les valeurs respectives de $\gamma_{a,b}$, γ_{ab} et κ/c permettent de distinguer trois classes de lasers :

• la classe A, pour laquelle $\frac{\kappa}{c} \langle \langle \gamma_{a,b}, \gamma_{ab},$ et dont la dynamique se réduit à celle du champ (équation (41)) : He-Ne, Ar⁺, colorants;

³⁸ Hole burning.

• la classe B, pour laquelle $\gamma_{a,b}$, $\frac{\kappa}{c} \langle \langle \gamma_{ab} \rangle$ dont la dynamique est décrite par les équations (41) et (43) : diodes, CO₂, YAG;

• la classe C, pour laquelle $\gamma_{a,b} \approx \gamma_{ab} \approx \frac{\kappa}{C}$, dont la description dynamique requiert l'emploi des équations (41), (42) et (43) : NH₃.

2- Analogies entre certaines bifurcations laser et les transitions de phases du second ordre [28-34,37,38]

Plaçons-nous dans le cas du laser de classe B, et ignorons le terme contenant la dépendance transverse $i \frac{c}{2\omega_c} \Delta_{\perp} E$ dans l'équation (41). L'amplitude de la polarisation du cristal atteint très rapidement sa valeur stationnaire : $P_s \approx i \frac{EdD}{2\hbar V_c (\gamma_{ab} + i(\omega_c - \omega_0))} \approx i \frac{EdD}{2\hbar V_c \gamma_{ab}}$, si la cavité est accordée ($\omega_c \approx \omega_0$). Dans

cette situation, les populations des niveaux a et b, et donc l'inversion de population, réagissent « instantanément » à l'amplitude du champ électrique :

$$\frac{dD}{dt} = -2\frac{|E|^2 dDV_o}{\hbar^2 \gamma_{ab} V_c} - \gamma (D - D_0) \approx 0 \text{, soit } D = \frac{\gamma D_0}{\left(\gamma + 2\frac{|E|^2 dV_o}{\hbar^2 \gamma_{ab} V_c}\right)} \approx D_0 \left(1 - 2\frac{|E|^2 dV_o}{\hbar^2 \gamma_{ab} \mathcal{W}_c}\right)$$
(46)

Le développement limité dans l'expression de D se justifie par le fait qu'au voisinage du seuil de la bifurcation, le champ laser est encore faible. En introduisant $D_c = \kappa/k$, avec $k = (\mu_0 \omega_0 c^2 d)/(4\hbar \gamma_{ab} V_c)$, l'inversion de population critique, au dessus de laquelle la bifurcation laser se produit, et en passant dans le référentiel tournant à ω_0 , l'expression (41) se ré-écrit :

$$\frac{dE}{dt} = \left(-\kappa + kD_0\right)E - 2\frac{kdD_0V_o}{\hbar^2\gamma_{ab}\mathcal{W}_c}E|E|^2 \quad (47)$$

Si l'on définit l'énergie libre de la cavité « à la Landau » (équation (13)) :

$$F(E, D_0) = F(0, D_0) + \frac{a}{2}|E|^2 + \frac{b}{4}|E|^4$$
 (48)

avec $a=(-kD_0+\kappa)$ (49) et $b=2kdD_0V_o/(\hbar^2\gamma_{ab}\gamma V_c)$ (50), alors E apparaît comme le paramètre d'ordre, de dimensionalité n=2, puisque ses seuls degrés de liberté sont l'amplitude réelle et la phase, et D₀ le paramètre de contrôle, analogue de la température

dans les transitions de phases à l'équilibre. Lorsque $D_0 \rightarrow D_c = \kappa/k$, $\frac{dE}{dt} \approx -bE|E|^2 \rightarrow 0$, et

l'on retrouve l'expression du ralentissement critique : le temps de déclin associé aux fluctuations du champ laser diverge. Ce modèle s'avère strictement similaire à celui établi pour un champ dont l'enveloppe varie relativement faiblement dans le temps $1 dI_{//2}$ or of dans loguel le démarrage de l'intensité laser suit une lei du type

 $\frac{1}{I}\frac{dI}{dt}\langle\langle\gamma_{a,b},\gamma_{ab},$ et dans lequel le démarrage de l'intensité laser suit une loi du type

 $\frac{dI}{dt} = 2I(a - bI)^{39}$. Lorsque l'inversion de population ne compense pas les pertes dans la

cavité, l'amplitude moyenne du champ laser est nulle. En revanche, quand $D_0>D_c$, la condition de fonctionnement laser stationnaire, dE/dt \approx 0, aboutit à une valeur moyenne

de l'amplitude proportionnelle à $\left(1 - \frac{D_c}{D_0}\right)^{\frac{1}{2}}$, analogue à (15). L'exposant reliant E à D₀

vaut donc $\frac{1}{2}$, la valeur dite de « champ moyen » de l'exposant du paramètre d'ordre. L'approximation de champ moyen implique que l'amplitude du champ électromagnétique reste à peu près constante le long de l'axe de la cavité, condition acceptable si les miroirs ont des coefficients de transmission faibles ($R_{1,2}\approx1$). Ce champ correspond au champ électromagnétique moyen émis et perçu comme tel par l'ensemble des N dipôles du cristal. Les photons émis spontanément ou de façon stimulée se propageant et interagissant à longue distance avec les dipôles, le comportement de champ moyen ne surprend guère. Comme b est toujours positif, seule l'analogie avec les transitions de phases du second ordre prévaut : d'une part, la puissance de sortie du laser varie continûment avec l'inversion de population à $D_0=D_c$, d'autre part, il n'y a pas d'hystérèse en puissance de pompage. La symétrie perdue au seuil laser est U(1), lorsque seule la phase diffuse au dessus du seuil⁴⁰, ou SO(4) lorsque la phase et l'amplitude réelle

³⁹ Parvenu à l'expression (47), Lamb multiplie ses deux membres par un terme *ad hoc*, 2I/E [28,35], pour établir l'expression de dI/dt, tandis que l'introduction du potentiel cinétique F via (16) permet d'aboutir au même résultat mais en plus, d'articuler la théorie de Landau avec cette approche semiclassique de certaines bifurcations laser.

⁴⁰ La polarisation possède une direction privilégiée, et la phase diffuse sur un cercle dans un plan complexe.

diffusent simultanément⁴¹, ou encore SU(3) lorsqu'on néglige les forces de fluctuations aléatoires comme dans l'expression (47) [41,43,44]. La nature de la brisure de symétrie diffère fondamentalement des brisures de symétrie observées dans les transitions cristallographiques (invariance par translation) et magnétique (invariance par renversement du temps). En effet, la bifurcation laser implique un couplage entre les électrons⁴² du cristal impliqués dans la transition optique et un champ de jauge, fixé par les conditions d'invariance de jauge locale. En général, on considère la diffusion de l'amplitude réelle de E négligeable au dessus du seuil et par conséquent E comme une grandeur scalaire complexe, $E \approx A_E e^{i\varphi(\vec{r},t)}$, dont l'évolution temporelle est régie par l'expression (47), invariante par toutes les opérations de symétrie de SU(3). Par conséquent, l'énergie libre (48) possède des extrema pour tous les points de l'espace des phases laissés invariants par les opérations de symétrie de SU(3), ce qui justifie l'axe de

rotation de F sur la figure 15a et l'existence d'un cycle limite attracteur de rayon $\sqrt{\frac{-a}{b}}$.

La phase représente donc la variable cinétique du paramètre d'ordre, et peut varier librement dans l'espace défini par le groupe de symétrie de jauge U(1), SO(4) ou SU(3). Au dessus du seuil, tant que les fluctuations de l'amplitude du champ laser restent relativement faibles, I s'apparente au carré du paramètre d'ordre du laser $|E|^2$. En dessous du seuil, où |E| = 0, I s'apparente au carré moyen des fluctuations de l'amplitude du champ électrique, proportionnel à la "susceptibilité généralisée" de la bifurcation laser. Une différence essentielle avec les transitions du seuil laser, car les effets de saturation verrouillent l'inversion de population à la valeur du seuil D_c pour toute D₀≥D_c. L'interprétation des mesures de l'intensité moyenne de sortie I en dessous du seuil s'avère plus compliquée que dans les transitions de phases, car il ne s'agit pas d'une mesure du paramètre d'ordre, mais du carré moyen du module du champ électrique, contenant non seulement Po mais aussi ses fluctuations.

dessus du seuil, $I \propto \left(\frac{D_0}{D_c} - 1\right)^{2\beta}$ avec $\beta = 1/2$, relation vérifiée expérimentalement dans

une cavité laser He-Ne monomode transverse et longitudinale dont un des miroirs muni d'un piézoélectrique contrôle la fréquence du mode. En dessous du seuil, I suit plutôt la

loi de puissance pour la susceptibilité, $\left|\frac{D_0}{D_c} - 1\right|^{-\gamma}$ avec $\gamma=1$, vérifiée expérimentalement

⁴¹ L'état de polarisation diffuse alors avec la phase sur une hypersurface 3D d'une hypersphère de dimensionalité 4.

⁴² Dont la charge totale est conservée.

pour $\left|\frac{D_0}{D_c} - 1\right| \ge 1, 4.10^{-3}$. Les déviations à l'approche du seuil sont dues au volume fini

de la cavité qui fixe la limite supérieure de l'amplitude des fluctuations du champ. Les mesures de I doivent être réalisées sur des temps très courts de sorte que les effets de dérive dans la cavité, qui jouent sur D_c, soient négligeables. Une mesure de l'intensité de la lumière peut être décrite par $|E|^2$, dont la moyenne est définie comme :

$$\left\langle \left| E \right|^{2} \right\rangle = \frac{\int \left| E \right|^{2} \exp \left(-\frac{2F(E, D_{0})}{d} \right) dE}{\int \exp \left(-\frac{2F(E, D_{0})}{d} \right) dE}$$
(51)

Or d'après (48), $|E|^2 = 2 \frac{\partial F(E, D_0)}{\partial a}$, d'où :

$$\left\langle \left| E \right|^{2} \right\rangle = \frac{2\int \frac{\partial F(E, D_{0})}{\partial a} \exp\left(-\frac{2F(E, D_{0})}{d}\right) dE}{\int \exp\left(-\frac{2F(E, D_{0})}{d}\right) dE} = -2\frac{\partial}{\partial a} \ln\left[\int \exp\left(-\frac{2F(E, D_{0})}{d}\right) dE\right]$$
(52)

Pour a>0, suffisamment loin du seuil, $exp\left(-\frac{2F(E, D_0)}{d}\right)$ est "piquée" en E=0, donc :

$$\left\langle \left| E \right|^{2} \right\rangle \approx -2 \frac{\partial}{\partial a} \ln \left[\exp \left(-\frac{2F(0, D_{0})}{d} \right) \int \exp \left(-\frac{1}{d} \left(\frac{\partial^{2}F(0, D_{0})}{\partial E^{2}} \left| E \right|^{2} \right) \right) dE \right]$$
$$= \frac{2}{d} \frac{\partial}{\partial a} \left[F(0, D_{0}) \right] - 2 \frac{\partial}{\partial a} \ln \left[\int \exp \left(-\frac{1}{d} \left(\frac{\partial^{2}F(0, D_{0})}{\partial E^{2}} \left| E \right|^{2} \right) \right) dE \right] = \frac{2}{d} \frac{\partial}{\partial a} \left[F(0, D_{0}) \right] + \frac{\partial}{\partial a} \ln \left(\frac{a}{d\pi} \right)$$
(53)

Comme a dépend de D₀, et que dans le cadre dans lequel nous nous sommes placés E et D₀ constituent les paramètres d'ordre et de contrôle de la cavité laser, (53) révèle l'analogie entre l'intensité moyenne de sortie et l'entropie S. Le deuxième terme de (53) provient des fluctuations, qui deviennent critiques lorsque $a \rightarrow 0$, limite à laquelle le développement de Taylor n'est plus valable puisque $exp\left(-\frac{F(E, D_0)}{d}\right)$ n'est plus parfaitement "piquée" en E=0 (comme l'indique la forme de F à T_c sur la figure 5).

Moyennant les mêmes approximations que précédemment, l'injection dans la cavité laser un champ électrique $S = 2S_0 \sin(\varphi_0 + \omega_0 t - k_0 z)$ d'amplitude réelle suffisamment faible $(S_0^2 \langle \langle |E|^2 \rangle)$ pour laisser inchangée l'inversion de population mais suffisamment forte pour apporter une contribution supplémentaire à la polarisation du cristal dans l'équation (42) et supposée parallèle à la polarisation du mode, rajoute un terme $-2S_0 \cos(\varphi_0 - \varphi)E$ dans l'expression de l'énergie libre (48), brisant ainsi sa symétrie de rotation [30,31,36]. En l'absence de champ électrique, $S_0=0$, la phase $\varphi(\vec{r},t)$ diffuse de manière non amortie, ce qui donne sa largeur $\gamma_{ab}/2$ au laser puisque $\omega(t) = \omega_0 + \frac{d\varphi}{dt}$ [25,27]. Le temps caractéristique de la diffusion, dite de "Schawlow-Townes", par sauts aléatoires provoqués par l'émission spontanée et les fluctuations de vide du champ d'entrée, suit une loi analogue à celle de la diffusion chimique :

$$\tau = \frac{\left\langle \left| \varphi(t) - \varphi(0) \right|^2 \right\rangle}{2d_{ST}} \text{ avec } d_{ST} = \frac{\kappa c}{\langle I \rangle \ell} = \frac{2\kappa^2 \hbar \omega_0}{P_{sortie}}$$
(54)

où $\langle I \rangle$ indique l'intensité moyenne du mode laser. Le coefficient de diffusion de Schawlow-Townes d_{ST} renferme exclusivement les contributions quantiques et s'identifie à la largeur de raie homogène $\Delta \omega_h$ quand celles-ci sont seules responsables de l'élargissement. Généralement, l'évolution spatiotemporelle de φ et φ_0 est beaucoup moins rapide que $-\vec{k}_0 \cdot \vec{r}$ et $\omega_0 t$ (deuxième série d'approximations du paragraphe I] 1-). Quand S₀≠0, et $\varphi=\varphi_0+\pi$, la phase du laser reste ancrée (malgré les fluctuations) dans un puits de potentiel de l'énergie libre (figure 15), et le laser se bloque en phase et en fréquence sur le champ S. Si l'on ré-écrit l'expression (47) en présence du champ électrique S [30,31,36,46] :

$$\frac{dE}{dt} = \left(-\kappa + kD_0\right)E - 2\frac{kdD_0V_o}{\hbar^2\gamma_{ab}\mathcal{W}_c}E|E|^2 + 2S \quad (55)$$

on obtient, pour $D_0=D_c$ en fonctionnement stationnaire, $E \propto S^{\frac{1}{3}}$ (56), une expression analogue à la loi de puissance pour l'aimantation à l'isotherme critique (23) avec l'exposant de champ moyen $\delta=3$.

Figure 15 : a, énergie libre de la cavité pour $D_0>D_c$ en l'absence (à gauche) ; b, et en présence (à droite) d'un champ injecté. Dans le cas de gauche, le seuil laser s'identifie à une bifurcation de Hopf, et l'énergie libre F(E,D₀) ressemble à un « chapeau mexicain »⁴³.

On peut également définir l'analogue optique de la susceptibilité magnétique en champ très faible comme $\chi_o = \frac{\partial E}{\partial S}\Big|_{\substack{p \\ c_0 \bar{S} \to \bar{0}}}$, et retrouver sa loi de puissance

$$\chi_o \propto \left(1 - \frac{D_c}{D_0}\right)^{-1}$$
 avec son exposant de champ moyen γ =1. Tous ces résultats de champ moyen s'expliquent encore par le fait que nous avons ignoré les sources de fluctuations

dans les équations (41), (42) et (43). La divergence de χ_0 quand $D_0 \rightarrow D_c$ rappelle la divergence de la susceptibilité magnétique au voisinage de T_c . Le traitement des fluctuations du champ électromagnétique, qui se traduisent par les processus d'émission spontanée, requiert une description quantique de la dynamique du laser. Dans une telle approche, il apparaît que la valeur moyenne $\langle E \rangle_{Qu}$ « quantique » s'annule pour $S_0=0$, consécutivement à la diffusion de la phase, et contrairement à $\langle E \rangle_{CI}$ « classique » qui reste non nulle pour $S_0=0$ dans l'approche semiclassique. Quand S_0 augmente, $\langle E \rangle_{Qu} \rightarrow \langle E \rangle_{CI}$ puisque même en présence d'émission spontanée, la phase reste verrouillée sur celle du champ injecté.

3- Analogies entre certaines bifurcations laser et les transitions de phases du premier ordre [37,42,47,50]

⁴³ On rappelle que $C_s \subseteq C_{\infty v} \subseteq SO(3) (\equiv "R_{3i}") \subseteq O(3) (= SO(3) \cdot \{e, I\}) \subseteq U(3)$ et que $SU(3) \subseteq U(3)$.

Le scénario précédent change lorsque, par exemple, on insère dans la cavité un absorbant saturable passif pour obtenir un fonctionnement en régime déclenché. En effet, le cristal qui remplit cette fonction absorbe le rayonnement aux faibles intensités, tandis qu'il devient transparent aux fortes intensités (phénomène d'obturation de pertes dénommé "Q-switch", où $Q=\omega/\kappa$ désigne le facteur de qualité de la cavité), introduisant une dépendance en E des pertes de la cavité :

$$\kappa(E) = \kappa_c + \frac{\kappa_{sat}}{\left(1 + \frac{|E|^2}{I_{sat}}\right)}$$
(57)

 $κ_c$ correspond au κ précédent, $κ_{sat}$ aux pertes liées à l'absorption du cristal saturable et I_{sat} quantifie l'intensité pour laquelle la décroissance des pertes vers leur valeur fixée par celles de la cavité ralentit de plus en plus. En insérant (57) dans l'expression (41), on obtient successivement :

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \left(-\kappa + kD_0 - \frac{\kappa_{sat}}{1 + \frac{|E|^2}{I_{sat}}} \right) E - \frac{2kdV_oD_0}{\hbar^2 \gamma_{ab} \mathcal{W}_c} E|E|^2 \quad (58)$$

$$F(E, D_0) = F(0, D_0) + \frac{a_c}{2} |E|^2 + \frac{b}{4} |E|^4 + \frac{\kappa_{sat}I_{sat}}{2} \ln\left(1 + \frac{|E|^2}{I_{sat}}\right) \approx F(0, D_0) + \frac{a_{c,sat}}{2} |E|^2 + \frac{b_{sat}}{4} |E|^4 \quad (59)$$

avec $a_c = \kappa_c - kD_0$ (60), $a_{c,sat} = a_c + \kappa_{sat}$ (61) et $b_{sat} = b - \kappa_{sat}/I_{sat}$ (62). Le développement limité reste valable au voisinage du seuil laser, pour lequel $|E|^2$ reste petit. Quand b_{sat} prend des valeurs négatives, la bifurcation laser devient du premier ordre. Pour

$$D_{0} = D_{c} = \frac{\kappa_{c}}{k} + \frac{\kappa_{sat}}{k\left(1 + \frac{|\mathcal{E}|^{2}}{I_{sat}}\right)} \approx D_{c,0} + \frac{\kappa_{sat}}{k} \left(1 - \frac{|\mathcal{E}|^{2}}{I_{sat}}\right) \quad (63), \quad F(E,D_{0}) \quad \text{admet} \quad \text{deux}$$

minimums de même énergie séparés par une barrière d'« activation » (figure 16).

Figure 16 : énergie libre de la cavité laser en présence d'un absorbant saturable, au seuil (a_c =-1.0663, b=1.03315.10⁻², κ_{sat} =3, I_{sat} =4) et légèrement en dessous du seuil (a_c =-0.82, b=9.1.10⁻³, κ_{sat} =3, I_{sat} =4), d'après l'expression (59) non développée⁴⁴.

Le franchissement de cette barrière s'opère non pas grâce à l'énergie d'agitation thermique, dont la contribution à la diffusion reste négligeable⁴⁵, mais par les fluctuations aléatoires que nous avons omis de mentionner dans chacune des équations (41), (42) et (43), qui sont statistiquement indépendantes et liées à la dissipation dans les miroirs (vibrations mécaniques, vieillissement, brûlures de faisceau, variations de température et de pression, fluctuations de vide de $E_{entrée}$), à la relaxation de la cohérence γ_{ab} , au bruit de pompage, au processus d'émission spontanée, etc. La puissance de sortie du laser bascule donc discontinûment d'une valeur nulle de $|E|^2$ à une valeur non nulle, $a_{c,sat}/b_{sat}$, et l'écart entre ces deux valeurs constitue une quantité analogue à la chaleur latente dans une transition du premier ordre. Pour D₀ légèrement inférieure à D_c, F(E,D₀) admet un minimum pour E≠0, plus élevé en énergie que le minimum à E=0, ce qui rend possible l'existence d'états métastables et paraît conforme à l'hystérèse en puissance observée expérimentalement au seuil laser.

 $^{^{44}}$ En toute rigueur il faudrait tracer F en fonction de $A_e cos\phi$ et $A_e sin\phi.$

Master 1^{ère} année « Matériaux et Nanomatériaux »

Université Hassan II Mohammedia, Faculté des Sciences Ben M'Sik, Casablanca (Maroc), 29/11-1/12 2010

↓caractéristique/transition→	para→ferromagnétique	laser	
	Т	-D	
paramètre de contrôle	(thermodynamique) p	(cinétique) P _{pompe}	
	$\mu_0 \vec{H}$	$arepsilon_0ec{S}$	
paramètre d'ordre	aimantation \vec{M} (réel)	amplitude du mode laser E (complexe)	
dimensionalité	3, 2 ou 1	2	
dérivée seconde	susceptibilité $\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{\mu_0 \bar{H} \to \bar{0}}$	$\chi_{opt} = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{\substack{D\\ \varepsilon_0 \bar{S} \to \bar{0}}}$	
Entropie	S	intensité moyenne de sortie $I_{sortie} \propto \left< \left E ight ^2 ight>$	
point critique	(T _c ,0)	(-D _c ,0)	
brisure de symétrie	sphérique→cylindrique	U(1), SO(4), SU(3)	
ordre et mécanisme	2 nd : fluctuations critiques	2 nd : fluctuations critiques	
		1 ^{er} : nucléation-croissance	
potentiel	Figures 2, 5	Figures 15, 16	
phénomène critique	diffusion des neutrons (ξ_{magn})	cohérence de polarisation, divergence de	
ralentissement critique	oui	ξ associée aux fluctuations divergentes oui : temps de déclin associé aux fluctuations de F	
théorie de champ moyen	Curie $\chi = rac{C}{\pi}$, Curie-Weiss	Maxwell-Bloch semi-classique,	
	$\chi \propto rac{C}{T - \theta_p}$ avec $\theta_p = \gamma T_c$	Haken/Lugiato $\chi \propto rac{D_0}{D_0 - D_c}$	
limitation de la divergence de $\boldsymbol{\xi}$	facteur de forme de l'échantillon	volume de la cavité	
Stabilité	χ>0	coefficient de F, terme en puissance 4,	
		stationnaire stable si	
		$\frac{d}{dE}(aE - bE^3)(0)$	
entité microscopique	spin électronique dipôle radiatif		

En admettant que le champ électrique de pompage P soit analogue à la pression, ou à tout autre paramètre de contrôle différent de la température et du champ magnétique, on peut écrire la « loi de Clapeyron » (1) de la cavité laser en présence de l'absorbant saturable :

⁴⁵
$$\frac{hc}{\lambda(=1.5\mu m)} \approx 79.8 kJ.mol^{-1}$$
 $RT (= 300 K) \approx 2.5 kJ.mol^{-1}$

$$\frac{dP}{dD} = \frac{-\left(\frac{\mathbf{a}_{c,sat}}{\mathbf{b}_{sat}}\right)}{D_c \Delta E} \text{ avec } \Delta E = \sqrt{\left|\frac{\mathbf{a}_{c,sat}}{\mathbf{b}_{sat}}\right|}$$
(64)

En l'absence d'absorbant saturable, l'inversion de population au seuil laser ne dépend plus de la puissance de pompage, c'est-à-dire que a, et donc ΔE , s'annulent, ce qui laisse dP/dD indéterminée par la relation (64). Expérimentalement, l'hystérèse au seuil laser a été mise en évidence dans de nombreuses cavités comme, par exemple, un laser He-Ne contenant du gaz Ne (absorbant) dans la cavité sous de faibles pressions partielles permettant de modifier la largeur de l'hystérèse [37,39]. Dans les lasers à colorants (classe A), la possibilité d'observer des bifurcations laser du second ordre, lorsque la réabsorption partielle du faisceau laser dans la cavité reste faible et/ou que le taux de remplissage de cette dernière est proche de 1, ou du premier ordre, lorsque ce taux diffère de 1 (en pompage transversal, par exemple) et/ou lorsque la réabsorption du faisceau laser augmente (en accordant la cavité à des longueurs d'onde plus courte, dans le bas de la bande d'absorption par exemple), a été étudiée selon la même approche que celle détaillée dans ce paragraphe, et que le caractère premier ordre s'avère phénoménologiquement bien décrit par une énergie libre similaire à celle de l'expression (59) [40]. Dans les lasers à colorants, la situation se compare à celle d'une cavité contenant des cristaux amplificateurs et absorbant saturable qui ne seraient pas uniquement couplés par l'intermédiaire du champ électrique, mais également par des transitions non radiatives entre états singulet et triplet du colorant moléculaire [48]. Notons également que la dépendance en température de la puissance de sortie à 1.3 µm d'un laser à semiconducteur à puits quantiques InGaAs/InP correspond à une loi de puissance analogue à celle de la susceptibilité magnétique (20) [45].

J] Transitions de phases neuronales associées à la mémoire [49,51,52]

Le modèle de verre de spins d'Ising à portée infinie et à distribution gaussienne de constantes d'échange, résumé en G], a servi dans les années 1980 de paradigme pour la modélisation des processus de mémorisation dans les réseaux neuronaux. Dans ces modèles, chaque neurone est considéré comme actif s'il émet un potentiel électrochimique « d'action » ($V_i = 1$) pendant un laps de temps de l'ordre de la ms, ou passif s'il n'émet rien ($V_i = 0$). Ce sont les potentiels d'interaction, T_{ij} , qui traduisent la force des interconnections neuronales, appelées synapses. Chaque neurone est modifié si le potentiel d'interaction est supérieur à une valeur seuil, U_i , c-à-d que $V_i \rightarrow 1$ si

 $\sum_{i} \sum_{j \neq i} T_{ij} V_i \rangle U_i$. Lorsque $T_{ij} \rangle 0$, il y a excitation, et lorsque $T_{ij} \langle 0$, il y a inhibition.

L'hamiltonien du système neuronal s'écrit alors, par analogie avec (18) et (38) :

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{i}\sum_{j\neq i}T_{ij}V_{i}V_{j} \quad (65)$$

La sommation s'effectue sur le nombre total de neurones, N. L'enregistrement et la lecture des éléments de souvenirs⁴⁶ se font grâce au nombre très élevé d'états métastables du « verre de spin ». Un élément correspond à une configuration neuronale $\{V_i^{\mu}(t)\}$. Le potentiel perçu sur chaque neurone i vaut $\sum_j T_{ij}(S_j + 1)$ et l'équivalent du « champ moléculaire » s'apparente à $V_i - U_i$. Alors que les modèles à T_{ij} symétriques et à nombre infini de jonctions synaptiques prédisent une transition du premier ordre [49], un modèle plus proche de ce que sont les réseaux neuronaux, c-à-d prenant en compte l'asymétrie de T_{ij} et le fait que les neurones ne sont connectés qu'à une petite fraction, ~10⁻⁶, du nombre total de neurones (dilution), prédit une transition de phase du second ordre [52]. Pour cela, les T_{ij} sont fonctions du nombre, p, d'éléments enregistrés :

$$T_{ij} = C_{ij} \sum_{\mu=1}^{p} \xi_i^{\mu} \xi_j^{\mu} \text{ avec } \xi_{i,j}^{\mu} = \pm 1 \quad (66)$$

et $\rho(C_{ij}) = \frac{C}{N} \delta(C_{ij} - 1) + \left(1 - \frac{C}{N}\right) \delta(C_{ij}) \quad (67)$

où les $C_{ij} \neq C_{ji}$ sont des variables aléatoires et indépendantes et leur loi de distribution (67) permet de les choisir au hasard pour chaque paire de neurones (i,j). Chaque élément possède son paramètre d'ordre, *Po*, défini comme le point fixe attracteur de l'équation d'évolution de la grandeur suivante :

$$o(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left\langle \xi_i^1 V_i(t) \right\rangle$$
 (68)

expression dans laquelle il s'agit de la moyenne thermique à la température T et de la moyenne sur l'ensemble des conditions initiales à t = 0. La température en dessous de

⁴⁶ patterns. Un « souvenir » combine plusieurs éléments.

laquelle le système se souvient d'un élément dépend de C et p. Dans la limite $C, p, N \to \infty$, et avec $\zeta = \frac{p-1}{C}$, $Po \sim (\zeta_c - \zeta)^{\frac{1}{2}}$. Il existe des températures intermédiaires pour lesquelles le système se souvient de plusieurs éléments mais ne les distingue pas. Pour $\zeta \rangle \zeta_c$, le système ne peut plus enregistrer d'éléments. ζ_c dépend de la règle utilisée pour calculer les T_{ij} (66). Dans cette perspective, la mémoire apparaît comme une propriété spontanée, émergeant de la mise en interaction d'un très grand nombre de neurones, permettant en principe chez l'homme d'enregistrer jusqu'à ~2.10¹² éléments.

K] Transitions de phases cosmologiques

Une des transitions de phases du premier ordre les plus importantes pour notre existence s'est produite environ 10^{-35} s après le Big Bang, à une température de 10^{27} K, et a duré 10⁻³² s. Une analogie possible entre cette transition et la croissance cristalline fait l'objet d'un article de vulgarisation par deux des concepteurs de la théorie de l'Univers inflatoire [53]. Dans cette approche, la densité d'énergie de l'Univers présenterait un profil semblable au « chapeau mexicain » de la figure 15a mais centré en (0,0) et avec deux champs de Higgs en abscisses, les défauts ponctuels s'apparenteraient à des monopôles magnétiques, les dislocations à des cordes sismiques très massives, les joints de grains à des parois de domaines cosmologiques et les brisures de symétrie correspondraient à des prises de valeurs non nulles des champs de Higgs, dont l'ensemble constituerait le paramètre d'ordre de la transition. D'autres théories thermodynamiques de cosmogenèse conçoivent la synthèse de matière baryonique (protons, neutrons) comme une séparation de phase, entre énergie gravitationnelle (résultant elle-même de la courbure de l'espace-temps) et matière, dans laquelle des mini trous noirs joueraient le rôle de germes stables [54]. Un des points communs à toutes ces théories se trouve dans la formation ex vacuo de la matière dans l'Univers, c-à-d formation à partir d'une fluctuation quantique d'énergie gravitationnelle, amplifiée ensuite par une force motrice quelconque, de façon semblable à l'étape de nucléation en cristallogenèse, au cours de laquelle, suite à une fluctuation thermique, de l'énergie cinétique de la phase liquide est convertie en énergie interne dans une phase cristallisée⁴⁷. L'existence de quatre types d'interactions fondamentales (gravitationnelle, forte, faible et électromagnétique) peut s'expliquer par une séquence de transitions de

⁴⁷ La partie de l'énergie cinétique initialement emmagasinée sur les degrés de liberté de translation des atomes à l'origine du germe qui ne sert pas au gain d'énergie interne de ce dernier est redistribuée sur les degrés de liberté de rotation, vibration et translation du germe.

phases cosmologiques au cours desquelles le degré de symétrie de l'Univers s'est abaissé.

Références

[1] I. Prigogine, dans : Thermodynamique, des moteurs thermiques aux structures dissipatives, Éditions O. Jacob, (2000).

[2] H. E. Stanley, dans : Introduction to phase transitions and critical phenomena, Clarendon press, Oxford, (1971).

[3] T. B. Flanagan, C. N. Park, W. A. Oates, Progr. Sol. St. Chem., 23 (1995) 291-363.

[4] Pour la relation entre l'affinité et la variation d'énergie libre, on consultera l'article de Y. Pomeau, dans L'Actualité Chimique de septembre 1978, pages 45-49, et les références citées.

[5] I. Prigogine, dans : Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles, Masson et C^{ie} éditeurs, Paris, (1965).

[6] R. Defay et I. Prigogine, dans : Thermodynamique chimique, Éditions Desoer, Liège, Éditions Dunod, Paris, Deuxième édition, (1950).

[7] P. C. Hohenberg, B. I. Halperin, Rev. Mod. Phys., 49 (3) (1977) 435-479.

[8] G. Toulouse et P. Pfeuty, dans : Introduction au groupe de renormalisation et à ses applications: phénomènes critiques des transitions de phase et autres, Université de Paris-Sud (Ed.), (1975).

[9] P. G. de Gennes, La Recherche, 5 (1974) 1022.

[10] D. J. Wallace, Physics Bulletin, (octobre 1976) 447.

[11] J.-P. Renard, dans : Magnetic phase transitions in low-dimensional systems, Organic and inorganic low-dimensional crystalline materials, P. Delhaes and M. Drillon (Ed.), Plenum Publishing Corporation, (1987).

[12] Magnetic properties of layered transition metal compounds, Physics and chemistry of materials with low-dimensional structures, Volume 9, L.J. de Jongh (Ed.), Kluwer Academic Publishers, (1990).

[13] J.-P. Renard, dans : Transition de phase dans les verres de spin : les expériences sont-elles concluantes ?, Société Française de Physique, Grenoble, septembre 1983, publié dans « A travers la physique », Les Editions de Physique, 1984, 315.

[14] J. Villain, Z. Physik B, 33 (1979) 31-42.

[15] M. Gabay et G. Toulouse, Phys. Rev. Lett., 47 (3) (1981) 201-204.

[16] K. A. Jackson, dans : Actual concepts of interface kinetics ; Crystal growth – from fundamentals to technology, G. Müller, J.-J. Métois and P. Rudolph, Editors, Elsevier B. V., 2004, pages 27-53. [17] Jacques Villain, Alberto Pimpinelli, dans : Physique de la croissance cristalline, Collection Aléa Saclay, Éditions Eyrolles et Commissariat à l'énergie atomique, 1995.

[18] Jean-Paul Garandet, dans : *Croissance cristalline en phase liquide : éléments théoriques* ; Cristaux massifs et en couches minces pour l'optique. Élaboration et caractérisation. Éditeur scientifique : Benoît Boulanger. EDP Sciences, 2005, pages 23-55.

[19] Ivan V. Markov, dans : Crystal growth for beginners, Fundamentals of nucleation, crystal growth and epitaxy, 2nd edition, World Scientific New Jersey•London•Singapore•Hong Kong, 2003, pages 119-121, 182-183, notamment.

[20] Kenneth A. Jackson, dans : Kinetic processes, Crystal growth, diffusion, and phase transitions in materials, Second, completely revised and enlarged edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

[21] B. Cagnac, J.-P. Faroux, Lasers Interaction lumière-atomes, Savoirs actuels, EDP Sciences/CNRS Editions, 2002.

[22] C. Fabre, Les lasers – Principes fondamentaux, Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales, C. Fabre et J. P. Pocholle (Eds.), EDP Sciences, 2002, pages 1-39.

[23] P. Glorieux, Dynamique des lasers, Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales, C. Fabre et J. P. Pocholle (Eds.), EDP Sciences, 2002, pages 41-64.

[24] C. Fabre, Bruit quantique dans les lasers, Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales, C. Fabre et J. P. Pocholle (Eds.), EDP Sciences, 2002, pages 65-85.

[25] C. Chardonnet, Laser monofréquence et stabilisation, Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales, C. Fabre et J. P. Pocholle (Eds.), EDP Sciences, 2002, pages 189-217.

[26] M. Vampouille, B. Colombeau, A. Desfarges, V. Kermène, C. Froehly, Mise en phase de lasers, Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales, C. Fabre et J. P. Pocholle (Eds.), EDP Sciences, 2002, pages 391-426.

[27] G. Grynberg, A. Aspect, C. Fabre, Introduction aux lasers et à l'optique quantique, Editions Ellipses, 1997.

[28] Murray Sargent III, Marlan O. Scully, Willis E. Lamb Jr., Laser Physics, Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1974.

[29] V. DeGiorgio, M. O. Scully, Phys. Rev. A, 2 (4) (1970) 1170-1177.

[30] H. Haken, Laser Theory, Springer-Verlag, Berlin•Heidelberg•New York•Tokyo, 1984.

[31] H. Haken, Synergetics, An introduction, Nonequilibrium phase transitions and selforganization in Physics, Chemistry and Biology, 3rd revised and enlarged edition, Springer-Verlag, Berlin•Heidelberg•New York•Tokyo, 1983.

[32] H. Haken, Phys. Rev. Lett., 13 (11) (1964) 329-331.

[33] M. O. Scully, Phys. Rev. Lett., 82 (20) (1999) 3927-3931.

[34] M. O. Scully, The laser-phase transition analogy – Recent developments, Coherence and Quantum Optics, Proceedings de la troisième conférence sur la cohérence et l'optique quantique tenue à l'Université de Rochester, 21-23 juin, 1972, édité by L. Mandel et E. Wolf, Plenum Press, New York•Londres, 1973, pages 691-702.

[35] Willis E. Lamb Jr., Phys. Rev., 134 (6A) (1964) 1429-1450.

[36] L. A. Lugiato, Lett. Nuovo Cim., 23 (17) (1978) 609-616.

[37] R. Salomaa, S. Stenholm, Appl. Phys., 14 (1977) 355-360.

[38] J. C. Goldstein, M. O. Scully, P. A. Lee, Phys. Lett., 35A (5) (1971) 317-319.

[39] M. Corti, V. Degiorgio, Phys. Rev. Lett., 36 (20) (1976) 1173-1176.

[40] G. Marowsky, W. Heudorfer, Opt. Comm., 26 (3) (1978) 381-383.

[41] Y. Aharonov, J. M. Knight, Phys. Rev. Lett., 45 (24) (1980) 1920-1923.

[42] H. Inaba, Phys. Lett., 86A (9) (1981) 452-456.

[43] J. Krause, M. O. Scully, H. Walther, Phys. Rev. A, 34 (3) (1986) 2032-2037.

[44] C. Green, G. B. Mindlin, E. J. D'Angelo, H. G. Solari, J. R. Tredicce, Phys. Rev. Lett., 65 (25) (1990) 3124-3127.

[45] J. O'Gorman, A. F. J. Levi, S. Schmitt-Rink, T. Tanbun-Ek, D. L. Coblentz, R. A. Logan, Appl. Phys. Lett., 60 (2) (1992) 157-159.

[46] W. W. Chow, M. O. Scully, E. W. Van Stryland, Opt. Comm., 15 (1) (1975) 6-16.

[47] J. F. Scott, M. Sargent III, C. D. Cantrell, Optics Communications, 15 (1) (1975) 13-16.

[48] S. T. Dembinski, A. Kossakowski, Z. Physik B, 25 (1976) 207-210.

[49] D. J. Amit, H. Gutfreund, H. Sompolinsky, Phys. Rev. A, 32 (2) (1985) 1007-1018.

[50] A. R. Bulsara, W. C. Schieve, Opt. Comm., 26 (3) (1978) 384-388.

[51] W. Kinzel, Z. Physik B – Condensed Matter, 60 (1985) 205-213.

[52] B. Derrida, E. Gardner, A. Zippelius, Europhysics Letters, 4 (2) (1987) 167-173.

[53] A. Guth, P. Steinhardt, dans : L'Univers inflatoire, Pour la science, juillet 1984, 86-99.

[54] I. Prigogine, J. Géhéniau, E. Gunzig, P. Nardone, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 85 (1988) 7428-7432.

Ébauche de tableau récapitulatif

Le tableau ci-dessous se conçoit comme une tentative de regroupement des différences et des analogies présentées par des transitions de phases fréquemment rencontrées. Dans les cristaux, l'élévation de symétrie quand la température augmente ne constitue pas une loi générale. En revanche, certaines fonctions thermodynamiques,

comme le coefficient de ségrégation à l'équilibre, à l'interface liquide-solide, résultant de différences d'énergie libre de dissolution faisant intervenir des propriétés anisotropes du cristal -telles que son module de cisaillement-, tendent à devenir isotropes quand l'énergie d'agitation thermique devient supérieure à ces différences d'énergie. L'absence de point critique en solidification paraît cohérent avec le fait que la compressibilité isotherme d'un solide peut difficilement diverger dans les gammes de pression expérimentalement accessibles en général, dans les expériences de croissance cristalline en particulier.

Master 1^{ère} année « Matériaux et Nanomatériaux » Université Hassan II Mohammedia, Faculté des Sciences Ben M'Sik, Casablanca (Maroc), 29/11-1/12 2010

Caractéristique\Transition	Gaz→Liquide	Para→Ferromagnétique	Isolant→Métal ^{#5}	Liquide→Solide
	Т	Т	Т	Т
Variables thermodynamiques	Р	$\mu_0 \vec{H}$	p ou x (dopage)	Р
Paramètre d'ordre	$ ho_{L}- ho_{G}$ dans les lois de puissance	$ec{M}$ (aimantation)	n ^{#1} (densité de porteurs libres)	$ ho_{ec{q}}$ (composantes de Fourier de la
	-V ^{,∉1} dans les potentiels			densité ^{,∉2})
	thermodynamiques			
Dimensionalité (n)	1	3, 2 ou 1	1	3
Dérivée seconde	$\kappa_{\tau} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \rho} \right)_{\tau} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \rho} \right)_{\tau}$	$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{\substack{\tau\\ \mu_0 \vec{H} \to \vec{0}}}$	Compressibilité isotherme	Compressibilité isotherme
	(compressibilité isotherme)	(susceptibilité)		
Point critique	(T _c ,p _c)	(T _c ,0)	(T _{im} ,p _{im} ou n _{im})	Pas de point critique
	Pas de brisure de symétrie		Pas de brisure de symétrie	
Brisure de symétrie	(sphérique→sphérique)	sphérique→cylindrique		sphérique→cristalline ^{&3}
	Premier ou second:		Premier ou second:	
Ordre et mécanisme	nucléation-croissance ou fluctuations	Second ^{#4} :	nucléation-croissance ou	Premier:
	critiques	fluctuations critiques	fluctuations critiques	nucléation-croissance
			A 0K, G a deux minimums en $V_{\rm m}$	
	Sur la ligne du premier ordre:		et V_i , avec une anomalie pour	
Potentiel thermodynamique	Figure 1 avec $V_L = V_1$ et $V_G = V_2$;	Au point critique :	U/W~1. Quand T augmente, il	Figure 1 avec $V_2=V_L$ et $V_1=V_S$. Pas de
	Au point critique :	Figure 2	doit exister une température	comportement critique
	Figure 2		critique pour laquelle G a un	
			minimum très étendu.	
Phénomène critique	Opalescence	Diffusion des neutrons	Diffusion des rayons X	Diffusion des rayons X
	(λ)	$(\xi_{ m magnétique})$	(ξélectronique)	$(\xi_{atomique})$
Théories de champ moyen	Gaz parfait: $\frac{\rho}{p} = \frac{M}{RT}$	Curie: $\chi = \frac{C}{T}$	Hartree-Fock	? (cohésion du solide)
	Van der Waals	Culle Weiss		

Master 1^{ère} année « Matériaux et Nanomatériaux »

Université Hassan II Mohammedia, Faculté des Sciences Ben M'Sik, Casablanca (Maroc), 29/11-1/12 2010

- ^{%1} pas au sens strict de Landau. Ils ne concernent pas des phases cristallines.
- $^{\scriptscriptstyle{\textcircled{}}_{\textcircled{}^{2}}} ec{q}$ est un vecteur du réseau réciproque.
- ^{\$3} l'apparition du réseau cristallin rompt la symétrie de translation continue.
- ⁶⁴ quand le ferromagnétisme s'accompagne d'une striction d'échange importante, un faible caractère premier ordre apparaît.
- ${}^{{\scriptscriptstyle {\mathbb Q}}{\scriptscriptstyle {\mathbb 5}}}$ dite "de Mott", car due aux corrélations électroniques.