

Physique statistique

M. Philippe NOZIÈRES, membre de l'Institut
(Académie des Sciences), professeur

Cours : *Surfaces cristallines : structure, fluctuations, croissance, stabilité.*

Cet enseignement a été intégralement donné à Grenoble au sein de l'Université Joseph Fourier. Il s'adressait à des physiciens et aussi à des métallurgistes, essentiellement des expérimentateurs. Partant d'un programme très ambitieux, seuls les aspects « Structure » et « Croissance » ont pu être traités en détail. Les aspects « Fluctuations » et « Stabilité » feront en principe l'objet d'un cours ultérieur.

I. THERMODYNAMIQUE DES INTERFACES

a) *Interface entre deux phases fluides*

Pour toute quantité extensive on sait définir un « excès de surface » à partir d'une surface de séparation choisie arbitrairement (Gibbs). On définit ainsi une masse de surface, une énergie de surface, un tenseur d'efforts superficiels *tangentiel* (les composantes normales sont conservées et constituent des paramètres d'état). Ces quantités macroscopiques sont définies sans ambiguïté pour une surface plane, sans aucune référence à la structure de la surface.

L'énergie et l'effort de surface sont égaux au contact entre deux fluides (on augmente la surface par apport de matière sans changement de structure). La thermodynamique est très simple et se généralise à une interface courbe (loi de Laplace), avec quelques ambiguïtés dues à la définition du rayon. L'équilibre de phases implique l'égalité des potentiels chimiques.

On peut aussi développer un modèle *microscopique* de l'interface en champ

moyen. L'ingrédient nouveau est un terme de raideur qui fixe l'échelle de longueur, c'est-à-dire l'épaisseur de la région de transition entre les deux phases en équilibre. Cette description devient très féconde lorsqu'on s'approche d'un *point triple* : un troisième état est alors presque stable entre les deux premiers. L'interface développe un large plateau, l'exemple typique étant la *fusion de surface* d'un solide en équilibre avec sa vapeur. Si le liquide mouille le solide une couche fondue apparaît à l'interface, dont l'épaisseur d diverge au point triple. Dans un modèle de champ moyen la divergence de d est logarithmique. En réalité il faut tenir compte de l'interaction de Van der Waals : d varie comme $(T_0 - T)^{-1/3}$. En pratique le mouillage dépend de l'orientation cristalline : il peut exister des facettes qui ne mouillent pas, conduisant à une *surchauffe* du cristal très inhabituelle.

b) *Surface d'un solide*

La notion de pression n'a plus de sens : l'état de la phase solide est déterminé par des tenseurs élastiques. De même il n'existe pas de potentiel chimique intrinsèque du solide : il faut spécifier où l'on ajoute un atome. On peut définir un potentiel effectif μ^* qui régit l'équilibre avec le liquide — il dépend de la déformation élastique et de l'orientation de l'interface. On peut tout calculer explicitement pour un milieu élastique isotrope. On montre ainsi que l'équilibre de fusion est déplacé par un effort uniaxe — un effet récemment observé dans ^4He .

La caractérisation de l'interface est beaucoup plus délicate. Les variables de volume conservées d'une phase à l'autre sont les *efforts normaux* et les *déformations tangentielles*, qui constituent donc les variables d'état. A l'inverse il apparaît un *effort de surface tangentiel* π_{ij} et une *déformation de surface normale* (plus subtile : elle caractérise le déplacement élastique d'une phase par rapport à l'autre). Toutes les propriétés dépendent de l'orientation de l'interface via l'anisotropie cristalline.

L'équilibre *mécanique* d'un interface courbe fait intervenir l'*effort* de surface π (dont la définition est souvent ambiguë : on choisit une surface de Gibbs de masse nulle). La mesure de π est un préalable nécessaire, mais pas évident. Une méthode absolue consiste à mesurer la variation de maille atomique d'un film en fonction de son épaisseur (ou, ce qui est équivalent, celle de grains fins déposés sur un substrat en fonction de leur rayon). Une méthode différentielle consiste à évaporer un film sur l'une des faces d'un échantillon mince : la différence d'effort entre les deux faces *courbe* l'échantillon (avec une détection optique très sensible). On dispose enfin d'évidences indirectes en regardant au microscope électronique la déformation cristalline d'un substrat en contact avec une goutte liquide.

L'équilibre de *fusion* est, lui, contrôlé par l'*énergie* de surface $\gamma(\theta)$, où θ est l'orientation cristalline locale — ou plutôt par la combinaison

$\alpha = (\gamma + \gamma'')$, dite *rigidité* de surface. Ce résultat s'interprète aisément si l'on admet qu'un élément de surface est soumis à des « efforts chimiques » fictifs (dont le travail donne la variation d'énergie lors de la fusion). Ces efforts comprennent un terme tangentiel d'*extension* γ , ainsi qu'un couple normal γ' correspondant à la *rotation* de l'interface. En appliquant ces efforts à un élément courbe on retrouve aussitôt la rigidité. On vérifie facilement que l'équilibre est localement stable si $\alpha > 0$.

À l'ordre le plus bas, équilibre mécanique et équilibre de fusion sont disjoints. Les efforts de surface ne deviennent significatifs pour la fusion qu'à une échelle d'ordre atomique. Un exemple simple est une surface ondulée de vecteur d'onde k . L'élasticité de surface modifie l'énergie γ qui devient une fonction $\gamma_{\text{eff}}(k)$, facile à calculer : la correction n'est importante que si $ka \approx 1$ (où a est la distance atomique).

La thermodynamique de π et γ n'est pas simple. En appliquant le premier principe on construit une relation de Gibbs-Duhem pour la surface : la difficulté est de préciser les variables indépendantes. Pour l'équilibre de fusion seule subsiste la dilatation tangentielle u : c'est la relation de Herring-Shuttleworth entre π et γ , connue depuis longtemps mais mal comprise.

c) Formes d'équilibre

L'équilibre de fusion détermine la *forme* du cristal. En l'absence de gravité cette forme s'obtient par la construction géométrique de Wulff : le cristal est, à une homothétie près, la « podaire » du diagramme polaire de $\gamma(\theta)$. La démonstration est aisée en géométrie cylindrique. Lorsque $\gamma(\theta)$ contient des orientations instables la podaire développe des points de rebroussement et des points doubles : la forme d'équilibre est *anguleuse*. Le contact aux parois s'analyse très simplement à l'aide des « efforts chimiques » : il peut conduire à une situation d'hystérésis. Les résultats se généralisent en trois dimensions, avec un formalisme plus délicat.

La gravité se manifeste à grande échelle, supérieure à une « longueur capillaire » (d'habitude dans la gamme du millimètre). Au-delà la surface est plane. Un cas intéressant est celui d'une couche mince d'épaisseur d adsorbée sur un substrat : le rôle de la gravité est alors joué par l'interaction de Van der Waals. Celle-ci décroît comme $1/d^4$: la longueur capillaire est d'ordre d^2 .

Un cas intéressant est celui où la gravité expose une orientation instable : la surface prend alors une *structure en échelle*, avec des points anguleux alternés dont les orientations correspondent aux points doubles de la podaire (« échelles de Herring »). La seule inconnue est la période L de cette structure. L peut être fixée par une compétition entre gravité et énergie des coins. Un mécanisme plus général et plus réaliste est celui proposé par Marchenko : les efforts de surface aux coins engendrent une relaxation élasti-

que en volume qui abaisse l'énergie. La contribution à l'énergie de surface est d'ordre $\text{Log}L$ par période, en compétition avec celle des coins — d'où un optimum qui fixe L . (Le même effet arrondit légèrement les points anguleux pour un cristal isolé).

d) *Généralisation aux cristaux liquides*

La nouveauté est la flexibilité de la phase anisotrope, qui lui permet de se déformer pour répondre aux sollicitations de la surface. Dans tous les cas effort et énergie de surface coïncident, puisque le milieu est fluide. Pour un *nématique* la compétition entre anisotropie de γ et raideur de volume définit une longueur caractéristique d (en général d'ordre atomique). Aux échelles grandes devant d la capillarité domine : le directeur optimise son orientation en surface et se débrouille en volume. Aux petites échelles c'est l'inverse : le volume est rigide et la surface s'adapte. La situation est donc inverse de celle d'un milieu élastique ordinaire.

Dans un *smectique A* on peut moduler la surface sans toucher à l'ordonnement des couches. La capillarité macroscopique est alors couplée à la raideur de volume. Pour un milieu épais les effets de volume reviennent à corriger γ (les contributions capillaires et élastiques sont du même ordre de grandeur). Pour un film mince (devant la longueur d'onde) le γ effectif dépend de l'épaisseur.

II. INSTABILITÉS DE VOLUME

a) *Instabilité de Rayleigh-Taylor*

Elle se produit à l'interface entre deux fluides lorsque la gravité est « inversée », le fluide lourd étant au dessus. Un simple calcul d'énergie potentielle, capillarité + gravité, montre que l'instabilité intervient aux grandes longueurs d'onde. La dynamique est contrôlée par l'écoulement des deux fluides, c'est-à-dire par *l'inertie*. On retrouve le spectre habituel des ondes de surface, en $k^{1/2}$ (ondes de gravité) ou en $k^{3/2}$ (ondes capillaires).

Ces modes de surface deviennent à l'interface solide-liquide des ondes de « fusion-cristallisation ». Mais la dynamique est très différente, dominée en général par l'évacuation de la chaleur latente, c'est-à-dire par la conductivité thermique. Au lieu d'une oscillation, la relaxation est purement dissipative, très lente. L'exception est l'interface solide-superfluide de ^4He : la chaleur s'évacue alors par convection thermique dans le liquide et l'on retrouve des oscillations capillaires peu amorties, aujourd'hui bien comprises.

Le degré de liberté thermique ouvre en fait une possibilité intéressante : un courant de chaleur vertical permet de *contrôler la gravité*. Au gradient de pression hydrostatique se superpose un gradient thermique : l'écart à l'équilibre de phases est contrôlé par une combinaison de ces deux gradients. En jouant sur le courant de chaleur on contrôle le g effectif.

b) *L'instabilité de Grinfeld*

Elle affecte la fusion à l'interface liquide-solide lorsque le solide est soumis à un effort non hydrostatique, par exemple une compression uniaxe parallèle à la surface. Cette déformation augmente l'énergie du solide, donc favorise le liquide : le solide fond pour atteindre une nouvelle pression d'équilibre plus élevée. Si maintenant on crée une onde de fusion cristallisation, l'effort uniaxe diminue dans les bosses et augmente dans les creux : la déformation s'amplifie spontanément — c'est l'instabilité de Grinfeld.

La formulation la plus simple consiste à calculer l'énergie potentielle d'une onde de fusion statique. La modulation de l'interface rompt l'équilibre mécanique des forces : pour le rétablir il faut créer une perturbation élastique en volume dont l'énergie est négative (c'est une *relaxation*). A cette énergie élastique se superpose l'énergie de gravité et l'énergie capillaire, toutes deux positives. On obtient ainsi une bifurcation à longueur d'onde finie (la longueur capillaire), lorsque l'effort uniaxe dépasse un seuil critique (typiquement une fraction de bar). Le calcul d'élasticité est simple en deux dimensions (pour une instabilité en rouleaux). Il s'appuie alors sur les fonctions d'effort d'Airy, familières dans ce type de problème.

Le calcul de stabilité linéaire localise la bifurcation, mais ne précise pas sa nature. Pour ce faire il faut aller au moins au quatrième ordre en amplitude h . Le calcul correspondant pour une onde primaire de vecteur d'onde k ne pose aucun problème de principe, mais il est lourd. Comme toujours il faut tenir compte de l'hybridation de l'harmonique 2 et écrire les conditions de raccordement à la position réelle de l'interface. La conclusion est simple : la bifurcation principale est *sous-critique*, le signe de l'harmonique 2 correspondant à la formation de sillons à l'*arrière* de l'onde (côté solide). Si on néglige la gravité, tous les modes de $k < k_m$ sont instables. Les termes quartiques sont déstabilisants pour presque tous les k , sauf dans une étroite région près de k_m . La généralisation aux grandes amplitudes est une autre histoire : il est vraisemblable que les sillons saturent (l'interface ne peut pas dépasser sa position d'équilibre en l'absence d'effort uniaxe).

La généralisation à une géométrie tridimensionnelle (avec une modulation dans les deux directions de la surface) reste un problème ouvert. Le problème élastique est beaucoup plus délicat. Expérimentalement on contrôle les efforts tangentiels appliqués, σ_{xx} et σ_{yy} . Dans le cas isotrope on a vraisemblablement

une structure hexagonale ; l'évolution dans le cas anisotrope n'est pas claire (il y a sûrement plusieurs bifurcations).

Cette instabilité de Grinfeld est observée à l'état pur dans ${}^4\text{He}$. Une évidence plus indirecte est fournie par la croissance de grains d'alliage : un profil radial de concentration inhomogène crée des efforts mécaniques, qui à leur tour déstabilisent la surface (de sphérique elle devient erratique). Un exemple tout récent est celui du polydiacétylène, où par irradiation on peut polymériser une couche d'épaisseur contrôlée. Cette couche a une maille d'équilibre différente : elle est donc soumise à un effort tangentiel. On constate que la surface plane développe des sillons par diffusion moléculaire le long de l'interface ; cette déstabilisation peut aller jusqu'à la formation de fractures. Pour l'instant l'interprétation reste qualitative : l'approximation linéaire est insuffisante !

L'application la plus intéressante est probablement la stabilité des couches épitaxiées (d'une grande importance pratique). Lorsque la maille de la couche est différente de celle du substrat, on sait depuis longtemps que divers régimes sont possibles : formation d'ilôts non mouillants (Vollmer-Weber), relaxation par dislocations d'épitaxie (Frank-van der Merwe), formation d'ilôts sur une précouche qui mouille le substrat (Stranski-Krastanow). Ce dernier régime est très réminiscent de l'instabilité de Grinfeld, malgré des difficultés apparemment incontournables.

Le premier problème est de généraliser Grinfeld à une couche d'épaisseur finie d . Le calcul est simple lorsque $kd \ll 1$. Si le substrat est compressible, c'est lui qui impose son élasticité à l'instabilité (le film est une membrane flexible). Si le substrat est infiniment rigide, en revanche, l'énergie élastique est réduite d'un facteur kd : elle est d'ordre k^2 comme l'énergie capillaire. Tous les k deviennent instables ensemble lorsque l'épaisseur d dépasse un seuil facile à calculer. Ce dernier cas de figure est rarement réaliste.

Pour localiser la bifurcation, il faut une « gravité » — ici l'interaction de Van der Waals. Prenant comme exemple l'épitaxie du germanium sur le silicium, on constate que les ordres de grandeur ne sont pas ridicules — mais hélas l'interaction a le mauvais signe ! On peut s'en sortir en négligeant Van der Waals et en invoquant une loi de Hooke non locale (qui expliquerait les très faibles épaisseurs critiques observées — quelques monocouches). Mais ceci reste très spéculatif.

c) *Autres instabilités de même type*

La situation où une énergie de volume négative est stabilisée à grande échelle par la gravité et à petite échelle par la capillarité est très familière. On la rencontre par exemple pour un interface chargé électriquement (électrons déposés à la surface de l'hélium) : l'énergie de volume est alors l'énergie

électrostatique. Un autre cas est la surface d'un ferrofluide en champ magnétique normal. Dans tous ces cas la bifurcation linéaire est la même (seule change l'interprétation des différents termes). En revanche l'évolution non linéaire est complètement différente d'un cas à l'autre (par exemple les charges déposées sur l'hélium finissent par se rassembler en paquets quasi-punctuels, séparés par des interfaces neutres en arc de cercle). C'est la non linéarité qui fait la richesse des phénomènes !

III. SURFACE DES CRISTAUX À L'ÉQUILIBRE

a) Facettes, marches, décrochements

La surface d'un réseau cristallin se présente comme une succession de terrasses (les « facettes ») séparées par des « marches » en principe monoatomiques. Chaque marche peut à son tour présenter des décrochements dans la direction perpendiculaire. Une surface « vicinale » d'inclinaison θ est caractérisée par la densité de marches le long des plans cristallins, $n(x)$. La densité d'énergie superficielle $E(n)$ dépend de l'énergie des marches β (par unité de longueur) et de leur interaction. Cette interaction contient toute la physique de la surface.

Le facettagage du cristal constitue en fait toute une hiérarchie. Partant de la facette (100), un ordonnancement commensurable des marches vicinales fabrique une facette ($m\ 0\ n$). De même l'ordonnancement commensurable des décrochements dans la troisième dimension fabrique les facettes (mnp). Les fluctuations thermiques détruisent très vite les facettes d'ordre supérieur. En première approximation il est raisonnable de se limiter au facettagage (100) : le cristal est considéré comme une pile d'assiettes sans structure (on néglige la périodicité dans les plans cristallins). Les marches se déplacent *continuellement* dans ces plans.

b) Propriétés d'une marche unique

A première vue la marche est un simple saut discontinu d'un plan atomique, d'énergie $\beta = \gamma a$. En pratique il y a toujours *reconstruction*, d'abord des derniers plans cristallins, puis de la marche elle-même (forme en « toit de pagode »). A l'interface solide-vide cette reconstruction ne change pas les ordres de grandeur : la marche reste « atomique ». La situation est complètement différente à l'interface solide-liquide : la périodicité du réseau pénètre alors dans le liquide et le piégeage V de l'interface par cette périodicité diminue — β aussi. Dans ce régime de couplage faible on peut décrire la marche par un modèle *continu* de type Sine-Gordon (l'énergie contient un terme de piégeage et un terme d'élongation, la marche est un soliton parfaite-

ment défini). On montre ainsi que la marche a une *largeur* ξ_0 d'autant plus grande que β est petit ($\beta\xi_0 \approx \gamma a^2$).

Les fluctuations thermiques d'une marche de longueur L sont fixées par la « tension de ligne » β . Les fluctuations de position sont contrôlées par les grandes échelles et divergent comme \sqrt{L} . Elles sont de ce fait sensibles aux conditions aux limites (en pratique on mesure les fluctuations d'une marche par rapport à sa corde, c'est-à-dire avec des *extrémités fixées*). Les fluctuations de pente sont, elles, contrôlées par les petites échelles : on définit ainsi une amplitude ξ_T des méandres de la marche à la température T . La largeur effective de la marche $\xi(T)$ résulte à la fois de ξ_T et de la largeur intrinsèque ξ_0 . A une échelle grande devant ξ la marche se comporte comme une corde tendue, d'énergie libre β corrigée par les fluctuations. On a toujours $\beta\xi \approx \gamma a^2$. Un simple calcul d'entropie de configuration montre que β s'annule lorsque $T \approx \gamma a^2$: c'est la transition rugueuse !

Toute cette discussion concerne une marche libre. On sait aussi traiter une marche piégée par un fort potentiel périodique *dans* le plan cristallin : la statistique est alors celle d'un petit nombre de décrochements. Il est facile d'établir un dictionnaire entre ces deux cas limite.

c) Surfaces vicinales

Elles correspondent aux faibles angles d'inclinaison, tels que la distance d entre les marches soit très supérieure à la largeur ξ : les marches sont bien définies. Une *sursaturation* crée une force F sur chaque marche. Pour des marches rectilignes (interface cylindrique) cette force doit équilibrer la répulsion des marches voisines $-\partial\epsilon/\partial x$, où $\epsilon = dE/dn$ est l'énergie locale d'une marche. On retrouve ainsi la condition d'équilibre de Wulff, dans un langage très transparent. La rigidité de surface α est liée à la compressibilité des marches : la condition de stabilité $\alpha > 0$ devient évidente. L'analyse se généralise à un interface quelconque à condition d'inclure la force due à la *courbure* des marches.

d) Interaction entre deux marches cristallines

Une première contribution, répulsive, est d'origine entropique : deux marches ne peuvent pas se croiser et les fluctuations d'une marche *unique* sont confinées par ses voisines. Le problème statistique se ramène à celui d'un gaz de fermions libres en une dimension, résolu exactement. On obtient ainsi une répulsion d'ordre $T^2/\beta d^2$.

Un autre mécanisme est d'origine élastique : une marche crée un *doublet* de forces en surface, déformant le substrat ; cette déformation est ressentie par une autre marche. L'interaction s'obtient en calculant le terme croisé dans l'énergie élastique de volume. Elle est de nouveau en $1/d^2$, répulsive pour

deux marches de même type, imprévisible pour deux marches de types opposés. Elle domine bien sûr à basse température mais devient vite négligeable devant l'interaction entropique lorsqu'on s'approche de la transition rugueuse. (La situation est différente lorsque la marche crée une *force résultante* en surface et non pas un doublet, par exemple sur un solide précontraint). On peut aussi considérer une interaction d'origine électrostatique : la synthèse entre tous ces mécanismes se fait qualitativement sans problème.

L'interaction entre marches détermine la forme d'équilibre : il est donc important de l'étudier expérimentalement — hélas la situation est confuse ! L'observation d'ondes capillaires dans ${}^4\text{He}$ donne directement α , qui pour une surface vicinale devrait être proportionnel soit à l'inclinaison θ pour une propagation perpendiculaire aux marches (régime de compression), soit à $1/\theta$ pour une propagation parallèle (régime d'ondulation). L'expérience infirme cette prédiction. De même la signature d'une interaction en $1/d^2$ est un profil près des facettes en $x^{3/2}$: il n'est pas vraiment observé, ni sur les surfaces métalliques, ni sur ${}^4\text{He}$ (où les données sont contestées). En revanche ce profil singulier a une conséquence indirecte inattendue : il conduit à des efforts élastiques infinis au bord de la facette (dus à la courbure infinie). Cette situation pourrait aller jusqu'à une fracture. De fait, lorsqu'on fait pousser des lamelles eutectiques facettées, on observe parfois des trainées de défauts gelés dans la phase solide à l'aplomb du bord des facettes : c'est peut-être une manifestation de la courbure infinie ?

La méthode la plus directe est la visualisation directe des marches par microscopie électronique, effectuée récemment sur Si(111). Pour une marche on a accès à l'énergie de marche β . Les fluctuations d'un train de marches (sur une échelle grande devant la distance d) donnent accès à l'interaction. Des fluctuations d'amplitude proportionnelle à d sont une signature d'une interaction en $1/d^2$: c'est ce que l'on semble observer.

On dispose aussi d'évidences indirectes en comparant les températures de transition rugueuse de surfaces vicinales d'ordre différent. Au total la situation reste confuse : c'est l'un des problèmes majeurs en suspens.

e) Cas des surfaces à reconstruction alternée

C'est le cas de Si(100), où les marches sont en fait des demi-marches séparant des terrasses reconstruites sur une base 1×2 alternativement le long de Ox et Oy . L'énergie est la même par symétrie mais le tenseur d'efforts superficiel est tourné de $\pi/2$ d'une terrasse à la suivante : les marches sont soumises à une *force* normale F . On gagne alors de l'énergie à développer sur une facette (100) des marches alternées, d'espacement d , dégageant des terrasses alternativement x et y . La relaxation élastique donne une énergie négative d'ordre $F^2 \text{Log} d$ par marche, qui finit par supplanter l'énergie β si d

est assez grand. Le calcul détaillé est sans problème : d est en général grand, facilement observable.

L'effet a des prolongements intéressants. En appliquant un effort uniaxe le long de la surface on rompt la symétrie x,y : un type de terrasse grandit aux dépens de l'autre. De même, en inclinant l'interface les terrasses vicinales finissent par gagner : l'énergie de marche macroscopique passe de $(\beta_1 - \beta_2)$ aux petits angles à $(\beta_1 + \beta_2)$ aux grands angles, où β_1 et β_2 sont les énergies de deux types de marches, perpendiculaires ou parallèles à la reconstruction de la terrasse basse.

f) *Facettage*

En géométrie cylindrique la facette est une bande de largeur $2L$. Selon la courbure de $E(n)$ le raccord aux parties arrondies peut être tangentiel ou *anguleux*. Ce dernier cas se produit par exemple pour le plomb près de la fusion : le liquide mouille les parties arrondies et pas la facette — d'où intersection des courbes $E(n)$ avec et sans fusion de surface. L'enveloppe minimale des deux courbes possède une double tangente — d'où séparation de phases et point anguleux (l'évolution avec T pose quelques problèmes).

La *taille d'équilibre* de la facette est d'ordre $1/F$, contrôlée par la nucléation de nouvelles terrasses. Lorsque la facette touche une paroi son raccordement est fixé par l'équilibre des efforts chimiques : le raccord existe pour une plage de largeur finie.

La situation est un peu plus compliquée en géométrie de révolution. Les marches sont alors des cercles et il faut introduire les termes de courbure dus à leur tension de ligne dans l'équilibre des forces. L'équilibre des parties arrondies n'est possible que si le rayon de la facette est supérieur au rayon de nucléation $r_c = \beta/F$. (sinon les marches bordières s'effondrent vers le centre). En examinant l'énergie d'une terrasse supplémentaire on constate que le rayon d'équilibre est $2r_c$.

g) *Marches isolées sur une facette*

Elles peuvent provenir d'une dislocation vis ou se raccorder en bord de facette avec les parties arrondies. Elles peuvent s'ancrer sur un défaut (impureté ou dislocation coin) ; selon la force du piégeage l'ancrage peut être total ou partiel, avec une rupture de pente maximum.

Le rayon de courbure de la marche est r_c , fixé par la sursaturation. Un cas intéressant est celui d'une marche ancrée sur deux dislocations vis de signes opposés, distantes de $2d$ (source de Frank-Read). La marche est instable si $r_c < d$. Si on a une distribution de dislocations, on trouve un seuil de croissance de la facette souvent trop élevé. Une explication est peut-être la

présence d'une faible inclinaison vicinale qui *polarise* les marches. Celles-ci s'allongent bien au-delà de $2d$ et leur seuil de croisement est considérablement abaissé.

IV. MOBILITÉ D'UN INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE

a) *Les mécanismes de croissance*

On se limite au cas simple d'un corps pur : la croissance est caractérisée par le *courant de masse* J qui passe d'une phase à l'autre (la distribution de vitesse est compliquée par l'advection de fluide si $\rho_L \neq \rho_S$). Au contact d'un liquide la matière est disponible sur place : J est à première vue piloté par la *différence de potentiel chimique* entre les deux phases, éventuellement corrigée par la capillarité. En réalité la situation est plus compliquée du fait du bilan thermique : il faut évacuer la chaleur latente ! La température n'est donc pas uniforme et le courant de masse est accompagné d'un courant de chaleur J_E . En toute rigueur il faut écrire à l'interface des équations d'Onsager couplées reliant J et J_E aux discontinuités de μ et de T (le coefficient croisé fixe le partage de la chaleur latente entre les deux phases en présence). La résistance de Kapitza est en série avec les deux impédances thermiques de volume.

Pour une surface rugueuse l'évacuation est en général contrôlée par la dissipation en volume : c'est le régime diffusif habituel conduisant aux classiques instabilités interfaciales. (L'exception est ${}^4\text{He}$ où la chaleur s'évacue par convection dans le liquide superfluide — seule reste la dissipation de surface). Pour une facette en revanche la croissance est très lente : la dissipation de surface devient dominante, avec une contribution négligeable des effets thermiques.

La situation est complètement différente à l'interface solide-vapeur (ou en croissance par jet moléculaire). Les atomes arrivent alors n'importe où sur la surface et doivent *diffuser* pour atteindre leur position finale. Cette diffusion est pilotée par le gradient de potentiel chimique μ : la croissance de l'interface répond au *laplacien* $\Delta\mu$ et non à μ lui-même comme dans le cas solide-liquide — la physique est très différente !

b) *Croissance d'une surface rugueuse*

Si la surface est couverte de marches thermiques, la vitesse de croissance u répond directement à la différence de potentiel chimique $\delta\mu$. (En l'absence de sursaturation $\delta\mu$ est contrôlé par la capillarité : le spectre de relaxation d'une onde de fusion est $\omega \approx q^2$). Pour une surface vicinale, en revanche, $\delta\mu$ pilote le *glissement* des marches, de vitesse v . L'interface avance à la vitesse $u = nav$ où n est la densité de marches. La signature angulaire du régime vicinal est donc très claire.

Il est commode de caractériser la sursaturation par la force F sur les marches. La mobilité v/F se calcule facilement dans un modèle de Sine-Gordon : on peut ainsi interpoler exactement entre les deux cas limite des grands et des petits angles d'inclinaison θ . Expérimentalement la mobilité se déduit de l'amortissement des ondes capillaires dans ${}^4\text{He}$: la dépendance en θ est bien vérifiée, mais la largeur de marche ξ ainsi obtenue n'est pas en accord avec les mesures de rigidité de surface — le problème reste ouvert.

c) Croissance des facettes

Si la sursaturation est assez grande, elle efface les maxima du potentiel de piégeage : la facette se *déverrouille* et croît librement. Le seuil correspond à un rayon de nucléation r_c comparable à la largeur des marches ξ (le germe critique n'est plus vraiment défini, son énergie étant d'échelle atomique $\approx \gamma a^2 \approx T$).

A faible sursaturation la croissance intervient par *nucléation homogène* de terrasses. La probabilité de nucléation ϕ est donnée par une loi d'Arrhénius avec une énergie de barrière d'ordre $1/F$. Chaque germe croît à la vitesse v . La croissance du solide est due à la *coalescence* des terrasses (loi de « Kolmogorov-Avrami ») : sa vitesse est $u \approx \phi^{1/3}$. Ce régime de nucléation a été observé très clairement dans ${}^4\text{He}$ près de la transition rugueuse : le comportement exponentiel est vérifié sur plus de cinq décades ! On en déduit l'énergie de marche β en fonction de la température.

La nucléation devient négligeable dès qu'on s'éloigne de la transition rugueuse. Pour obtenir β il faut alors se rabattre sur *l'effondrement des facettes en fusion*, se produisant lorsque le rayon d'une facette circulaire devient inférieur au rayon de nucléation (les marches bordières se rétractent au lieu d'être pressées sur les parties arrondies). En l'absence de nucléation la fusion démarre brutalement au seuil. La position du seuil donne β (si l'on connaît la sursaturation F). La forme de $u(F)$ renseigne sur la nature des interactions entre marches (la cinétique est contrôlée par le *démarrage* des marches bordières, lui-même piloté par la répulsion des marches voisines). Le voisinage du seuil se traite exactement par une méthode d'interpolation.

A basse température la croissance des facettes ne peut plus provenir que de marches préexistantes — en pratique de marches ancrées sur des dislocations vis — c'est le mécanisme de *croissance spirale* de Frank-Read. Sous forte sursaturation une marche unique (rejoignant le bord de la facette) s'enroule en spirale qui tourne et croît régulièrement. Le pas de la spirale est d'ordre r_c (en fait $20 r_c$!), la vitesse des marches est d'ordre F : on a donc $u \approx F^2$, un comportement très typique.

Plus concrètement les marches sont ancrées sur deux dislocations vis opposées distantes de $2d$: il faut une sursaturation minimum pour démarrer la

croissance. Au delà de ce seuil on retrouve le même régime que pour une spirale unique. Le point essentiel — et non trivial ! — est que ces sources de Frank-Read ne sont pas *cumulatives*. Le solide ne croit pas plus vite si l'on a beaucoup de sources. On atteint plus vite le régime stationnaire, mais dans ce régime la vitesse de l'interface est la même que pour une source unique.

d) *Formes de croissance : le modèle de Frank*

On suppose une vitesse de croissance normale fonction uniquement de l'*orientation* locale de l'interface, $v(\theta)$. La courbure n'intervient pas (on néglige la capillarité) et la relation est locale (on néglige la diffusion). Il est alors facile de trouver une *forme stationnaire* (qui croit par homothétie avec le temps) : elle est donnée par une « construction de Wulff » dynamique : on construit un diagramme polaire de la vitesse $v(\theta)$, la forme stationnaire est la podaire de ce diagramme. On montre facilement que cette forme stationnaire est stable en croissance, instable en fusion. Comme toutes les podaires, elle présente souvent des points anguleux ; on se convainc par ailleurs que la croissance révèle toujours les orientations de *croissance lente*.

En régime transitoire l'évolution de la forme est donnée par une construction géométrique très simple, due elle aussi à Frank. On montre que l'orientation de l'interface reste constante le long de droites, les *caractéristiques*, dont la pente se calcule aisément à partir de $v(\theta)$. On peut démontrer ce résultat par une analyse du mouvement des marches en régime vicinal (il faut distinguer entre vitesse des marches et vitesse de groupe). On peut aussi utiliser un argument purement géométrique. La direction des caractéristiques est de nouveau justiciable d'une construction simple : on construit un « diagramme polaire inverse » $1/v(\theta)$, la caractéristique pour un θ donné est normale à ce diagramme.

Lorsque les caractéristiques se croisent, cette construction de Frank engendre facilement des points anguleux (dont la trajectoire n'est *pas* rectiligne !). Un exemple typique est la fusion isotrope d'un ellipsoïde. Inversement la cinétique peut supprimer partiellement un point anguleux, par exemple dans la fusion d'un polyèdre. Un cas intéressant est la croissance d'une surface vicinale. Une petite fluctuation de densité des marches évolue spontanément vers une *onde de choc*, avec discontinuité de la densité n et donc rupture de pente de l'interface (sans pour autant raidir cette pente). En général la discontinuité est à l'arrière du front — l'empoisonnement par des impuretés peut la transférer à l'aval, la rendant beaucoup plus visible (c'est le cas dans l'observation de dislocations par « etch pits »).

e) *Influence de la capillarité sur les formes stationnaires*

Elle doit nécessairement arrondir les points anguleux. Le calcul est simple dans une géométrie unidimensionnelle où un interface cylindrique est enfermé

entre deux parois planes et parallèles. On cherche une solution stationnaire pour laquelle le profil $\theta(x)$ est indépendant du temps (l'interface se translate sans déformation). Du fait des termes de courbure capillaires on a une équation différentielle du premier ordre, avec des conditions aux limites aux parois. La solution est très simple pour un système isotrope. Aux très fortes sursaturations l'interface devient horizontal en croissance, avec une étroite région de raccordement aux parois ; en fusion, en revanche, il « s'épointe » au centre, avec des régions presque planes de part et d'autre. De ce fait la caractéristique globale $u(F)$ n'est *pas symétrique*. Dans le cas plus général d'une vitesse normale anisotrope, la croissance révèle les orientations pour lesquelles $\cos\theta/v$ est maximum, alors que la fusion favorise celles où $\cos\theta/v$ est minimum. On montre facilement que ce profil stationnaire est localement stable.

V. CROISSANCE OU ÉVAPORATION EN PHASE VAPEUR

a) Diffusion des adatoms

La cinétique est régie par la diffusion d'adatoms mobiles sur les terrasses, qui viennent s'agréger sur les marches. (En toute rigueur ils s'agrègent sur les décrochements : si la température est suffisamment élevée il y a beaucoup de décrochements thermiques, la marche est continue). Sauf exception la dissipation au niveau de la marche est négligeable : la densité n d'adatoms y est égale à la densité d'équilibre n_0 . Sur les terrasses le courant J d'adatoms est proportionnel au gradient de leur potentiel chimique μ (loi « d'Ohm »). μ est à son tour contrôlé soit par l'état du substrat (déformation élastique, etc...), soit par la densité n (c'est le régime diffusif pur).

Sur une surface rugueuse (avec beaucoup de marches) μ est piloté par les termes capillaires. D'autre part les adatoms libres sont peu nombreux (ils sont aussitôt agrégés aux marches). Si la surface est isolée le nombre d'atomes est conservé : la vitesse de croissance est telle que $\rho_s u = -\text{div}J$. Le spectre de relaxation d'une déformation est alors $\omega \approx q^4$, à comparer à q^2 à l'interface solide-liquide.

b) Surfaces vicinales

L'équilibre des adatoms au contact d'une marche isolée implique un potentiel chimique $\mu = \mu_0$. En réalité cette conditions aux limites est décalée par l'interaction avec les autres marches : quand on agrège un atome la marche bouge et son énergie change. μ_0 est corrigé d'un terme proportionnel à dn/dx , donc à la courbure — c'est l'effet capillaire. μ s'ancre ainsi de marche en marche. Si le profil diffusif entre marches est négligeable c'est cet

ancrage qui fixe le $\text{grad}\mu$ moyen : la croissance est *forcée* par la courbure. Dans le cas inverse c'est la diffusion qui contrôle.

On peut facilement introduire une dissipation au niveau de l'attachement aux marches, a priori différente selon que les atomes arrivent sur la terrasse haute ou la terrasse basse (c'est l'effet »Schwoebel«). Cette dissipation est caractérisée par une discontinuité de potentiel chimique. Les résistances correspondantes sont en série avec les impédances diffusives des terrasses.

Dans ce modèle le cristal croît par *glissement* de marches. Le modèle cesse d'être valide à la fois à basse température (la densité d'adatoms augmente et conduit à la formation de terrasses secondaires) et à haute température (il apparaît des adlacunes). Il subsiste heureusement une large plage de validité.

c) Dépôt et évaporation

Les échanges avec la phase vapeur se traduisent par un flux de dépôt ϕ et par une durée de vie avant évaporation τ . L'équilibre correspond à $\phi = \phi_0 = n_0/\tau$. En régime dynamique ces deux ingrédients se combinent avec la diffusion D pour construire l'équation différentielle qui régit n . Il apparaît une *longueur de diffusion* caractéristique $\lambda = \sqrt{D\tau}$ au-delà de laquelle n perd sa mémoire. Si on néglige l'interaction des marches la solution du problème diffusif est immédiate. On trouve que la sursaturation $(\phi - \phi_0)$ impose aux marches une vitesse v proportionnelle à $\text{th}(2d/\lambda)$, où d est la distance entre marches. La vitesse d'interface est à son tour $\approx v/d$. En gros tous les atomes déposés participent à la croissance lorsque $d \ll \lambda$; si au contraire $d \gg \lambda$ seuls contribuent les atomes qui atterrissent à moins de λ d'une marche. De nouveau on a une signature angulaire du régime diffusif très typique. (On inclut facilement dans le calcul un éventuel effet Schwoebel, qui ne change pas les conclusions qualitatives)

L'analyse se généralise au cas d'une marche isolée sur une facette, par exemple à la croissance spirale. Le potentiel chimique au niveau des marches est alors décalé d'une correction de courbure, $\Delta\mu = \beta/\rho_s aR$. Il faut résoudre l'équation pour n entre les bras de la spirale. On montre ainsi que la vitesse d'interface u est proportionnelle au carré de la sursaturation F lorsque F est petit ($r_c \gg \lambda$), pour devenir linéaire lorsque F est grand ($r_c \ll \lambda$). Les deux cas limite se calculent exactement, l'interpolation étant approchée.

d) Mise en paquet des marches

Elle se produit fréquemment : on observe des »macromarches« de plusieurs centaines d'Angströms. Elle ne saurait résulter de considérations d'équilibre : si les marches s'attirent, la coalescence se poursuit jusqu'à la formation d'un cristal polyédrique complètement facetté. Elle ne peut donc provenir que de considérations *cinétiques* — à une condition : il doit exister une barrière de

potentiel freinant la production de nouvelles terrasses au pied de la macro-marche !

Un modèle particulièrement simple est fondé sur l'effet Schwoebel poussé à son extrême : la vitesse $v_n = f(W_n)$ de la *n*ème marche dépend uniquement de la *largeur de la terrasse aval*, $W_n = x_{n+1} - x_n$. (Cette relation est non locale). Un simple calcul de stabilité linéaire montre que l'évolution d'une surface vicinale régulière ($W_n = W$) dépend du signe de la dérivée f' . En sublimation la surface est instable si $f' > 0$, alors qu'en croissance l'instabilité correspond à $f' < 0$. L'instabilité démarre « en bord de zone », c'est-à-dire par une dimérisation des marches. L'évolution ultérieure ne peut être décrite que numériquement : des calculs récents suggèrent un regroupement progressif de ces dimères, évoluant vers des régimes chaotiques très divers.

En toute rigueur l'instabilité est *convective* (un paquet d'onde *croit en s'étalant* par dispersion). On sait traiter ce genre de problème. Le centre du paquet d'onde avance à une vitesse v^* qui n'est *pas* celle des marches. On obtient facilement les ailes de stabilité marginale qui, pense-t-on, contrôlent la pénétration du front dans la phase régulière instable. Il semble que les calculs numériques disponibles confirment cette interprétation de stabilité marginale - mais la réponse n'est pas définitive.

Il reste à déterminer la fonction $f(W)$. Dans le régime standard elle est croissante — l'instabilité se produit en *sublimation*. Pour avoir une pente négative il faut faire appel à des impuretés « poison » déposées depuis la phase vapeur et absorbées dans la masse au passage des marches. La concentration de poison est d'autant plus grande que la terrasse aval est large, réduisant de ce fait la vitesse des marches. Ce modèle dû à Frank paraît très réaliste.

Les conclusions essentielles sont l'asymétrie complète entre croissance et sublimation et la richesse du comportement non linéaire. L'application de ces considérations aux nombreuses observations de macromarches reste en revanche très fragmentaire.

P.N.

SÉMINAIRES

Les séminaires suivants ont été organisés en liaison étroite avec le thème du cours :

3 novembre, Sébastien BALIBAR, Laboratoire de Physique de l'E.N.S., Paris : « Cristaux sous contrainte : l'instabilité de Grinfeld ».

8 décembre, Maurice PAPOULAR, C.R.T.B.T., Grenoble : « Modes d'instabilité des couches épitaxiales ».

15 décembre, Jean-Jacques METOIS, C.R.M.C.2, Marseille : « Etude de la morphologie des cristaux de taille micrométrique et millimétrique : nouvelle méthode de détermination de l'énergie libre interfaciale liquide-solide ».

5 janvier, Patrick OSWALD, Laboratoire de physique de l'E.N.S., Lyon : « Croissance des phases colonnaires de cristaux liquides ».

12 janvier, Marc AUDIER, LTPCM, Grenoble : « Facettage et fusion des quasicristaux ».

19 janvier, Chaouqui MISBAH, I.L.L., Grenoble : « Dynamique non linéaire d'une marche cristalline en croissance par épitaxie ».

26 janvier, Alberto PIMPINELLI, C.E.N.G.-D.R.F., Grenoble : « Taille des terrasses en épitaxie par jet moléculaire ».

ACTIVITÉS SCIENTIFIQUES

1) P. NOZIÈRES anime le groupe de physique théorique de l'Institut Laue Langevin à Grenoble, auquel sont venus s'adjoindre les théoriciens de l'E.S.R.F. (Laboratoire du rayonnement synchrotron). L'ensemble comprend une dizaine de physiciens confirmés qui effectuent des séjours de durée limitée, de un à cinq ans, et qui travaillent dans des domaines très divers. Le groupe traverse une période difficile liée aux sévères contraintes budgétaires imposées par la réparation du réacteur — mais l'enthousiasme des jeunes n'est pas affecté : le nombre et la qualité des candidatures étrangères en témoignent.

En 1992-1993 l'activité portait sur les sujets suivants :

Systèmes à une dimension : séparation spin-charge et propriétés spectrales des liquides de Luttinger. Importance des interactions à longue portée dans la photoémission des conducteurs organiques (J. VOIT). Propriétés de deux chaînes couplées (M. FABRIZIO). Dimérisation des chaînes de polyaniline (J. VOIT). Structures incommensurables et leurs défauts (S. BRAZOVSKI, P. QUEMERAIS).

Liquides de Fermi fortement corrélés : transitions structurales, transitions multipolaires d'ordre supérieur dans les sels d'uranium (M. WALKER).

Liquides quantiques : croissance des films adsorbés de ^4He , excitations de ces films (B. CLEMENTS).

Croissance cristalline : instabilités, ruptures de symétrie. Dynamique des marches sur une surface vicinale. Transition vers le chaos en solidification directionnelle (C. MISBAH, A. VALANCE).

Physique des membranes : morphologie des vésicules. Diagramme de phases des structures « trouées » (B. FOURCADE). Fluctuations thermiques, transition de froissement (duale de la transition de localisation d'un polaron) (J. PALMERI).

Absorption X des systèmes magnétiques : dichroïsme circulaire, règles de somme (P. CARRA).

L'activité personnelle de P. NOZIÈRES a porté sur deux thèmes principaux :

a) *Physique des interfaces et croissance cristalline*

Un certain nombre de propriétés des marches cristallines ont été clarifiées, par exemple :

— Recouvrement des marches et interpolation entre le régime vicinal et le régime libre (énergie et mobilité).

— Corrections élastiques à l'énergie des marches. Cas des cristaux smectiques. Efforts près du bord d'une facette (ils sont infinis et peuvent conduire à des dislocations).

Les principaux résultats ont trait à l'« instabilité de Grinfeld », instabilité de surface d'un solide sous contrainte. Le développement d'amplitude a été poussé au quatrième ordre, tenant compte de l'hybridation à l'harmonique 2. La bifurcation primaire (stabilisée par la gravité aux petits k et par la capillarité aux grands k) est *sous critique*. L'harmonique 2 creuse des sillons à l'arrière du front (côté solide). À l'avant l'interface ne peut dépasser sa position en l'absence d'efforts. Le mécanisme de saturation n'est pas clair. Le calcul numérique suggère des terrasses séparées par des sillons étroits (devant des paquets de dislocations si les sillons se referment). Cela peut expliquer l'apparition de fractures à l'aplomb des sillons.

Le cas des couches épitaxiées d'épaisseur finie pose des problèmes particuliers. L'instabilité de Grinfeld a été invoquée pour expliquer la formation d'îlots au delà d'une épaisseur d minimum (régime de « Stranski-Krastanow ») : cette hypothèse est douteuse. Pour un substrat rigide et mince ($kd \ll 1$), tous les modes deviennent effectivement instables au delà d'un seuil d_{\min} . Mais le substrat est déformable : c'est lui qui contrôle l'élasticité ! Pour faire intervenir d il faut introduire l'attraction de van der Waals, d'ordre $1/d^4$, qui joue le rôle de la gravité. De nouveau une instabilité se développe lorsque d augmente. Le modèle est raisonnable, mais il n'est pas en accord avec les données sur Si(Ge) et Ge(Si). Diverses explications sont envisagées, sans réponse définitive pour l'instant (élasticité de portée finie, surstructures, apparition et mise en paquets de dislocations d'épitaxie, etc...).

b) *Liquides de Fermi anormaux*

Un modèle simple peut-il conduire à un comportement singulier au niveau de Fermi (densité d'états $\approx \epsilon^n$, etc.) ? Un candidat intéressant est le gaz de particules *lourdes* couplé à un thermostat de particules légères. On sait qu'une particule unique peut être localisée si le couplage est assez fort (effet Leggett-Caldeira, dû à une « catastrophe infrarouge » lors du saut de la particule lourde). Quid d'un gaz ? En l'absence d'états cohérents, existe-t-il une surface de Fermi ? Un modèle rustique d'électrons couplés à des bosons *localisés* donne un comportement anormal semblable à celui observé en une dimension : est-ce dû à la localisation ? Ce problème mérite d'être approfondi.

Un élément de réponse est fourni par un modèle beaucoup plus simple, étudié en collaboration avec C. Varma, T. Giamarchi et A. Ruckenstein : il s'agit d'un état *d'impureté d* hybridé avec un gaz de conduction, en l'absence de spin. La résonance est centrée au niveau de Fermi. La nouveauté est la présence d'une interaction *s-d* sur le site d'impureté, V . Cette interaction renormalise l'amplitude d'hybridation, c'est-à-dire la largeur de la résonance Δ : celle-ci varie comme T^a , où a est un exposant dépendant de V . D'où deux cas :

— $a < 1$: $\Delta \gg T$ à basse température. La renormalisation s'arrête lorsque $\Delta(T) \approx T \approx \Delta^*$: on conserve à basse température une largeur finie et le système est un liquide de Fermi standard.

— $a > 1$: $\Delta \ll T$ à basse température : le niveau *d* se découple (*cf.* effet Kondo ferromagnétique). La densité d'états est une loi en puissance et le comportement n'est plus celui d'un liquide de Fermi.

On peut raffiner cette discussion en renormalisant à la fois Δ et V , en ajoutant un indice de « saveur » aux fermions : la conclusion physique reste la même. Le seul ingrédient essentiel est la localisation de la résonance au *niveau de Fermi*.

La généralisation à des particules de spin 1/2 ne peut être que numérique. Mais on peut déjà inférer le comportement qualitatif en étudiant la stabilité des points fixes de couplage fort (comme dans l'effet Kondo multicanal). Cette étude systématique est en cours.

PUBLICATIONS

1) P. NOZIÈRES, Amplitude expansion for the Grinfeld instability due to uniaxial stress at a solid surface, *Journal de Physique I*, 3, 681-686 (1993)

2) T. GIAMARCHI, C.M. VARMA, A.E. RUCKENSTEIN, P. NOZIÈRES, Singular low energy properties of an impurity model with non local interactions, *Physical Review Letters*, 70, 3967 (1993).

2) Outre cette activité centrée à Grenoble, un petit groupe travaille au Collège même, autour de D. SAINT-JAMES. Ce groupe a mené une réflexion approfondie sur le mouvement brownien anormal et sur la localisation, en particulier dans les systèmes désordonnés (où le désordre gelé est en compétition avec l'agitation thermique). Cette activité est aujourd'hui arrivée à terme et l'année qui vient de s'écouler a été consacrée à l'exploration de voies nouvelles.

PUBLICATIONS

1) Random-random walk on an asymmetric chain with a trapping attractive center, C. ASLANGUL, N. POTTIER, P. CHVOSTA, D. SAINT-JAMES et L. SKALA, *J. Stat. Phys.*, 69, 17-34 (1992).

2) Dynamics of excitation in systems with a randomly modulated decay channel
P. CHVOSTA, C. ASLANGUL, N. POTTIER et D. SAINT-JAMES, *Physica A*184, 143-168 (1992)

3) Random-random walks : stability of dynamical phases against exponential correlations in a quenched directed model, C. ASLANGUL, P. CHVOSTA, N. POTTIER, D. SAINT-JAMES, *Europhysics Letters*, 19, 347-353 (1992).

4) Directed random walk with spatially correlated random transfer rates, C. ASLANGUL, N. POTTIER, P. CHVOSTA, D. SAINT-JAMES, *Phys. Rev. E*47, 1610-1617 (1993).

CONFÉRENCES DONNÉES PAR P. NOZIÈRES

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, 27 novembre 1992 : « Liquide de Fermi ou non liquide de Fermi ? Un modèle pathologique d'état d'impureté résonant ».

Santa Fe, 15 avril 1993, NATO Advanced Research Workshop on spatio-temporal patterns in non equilibrium complex systems : « The Grinfeld instability ».

University of California at Irvine, 19 avril 1993 : « Fermi liquid vs non Fermi liquid behaviour at a localized impurity in a metal ».

Harvard University, Cambridge (US), 23 avril 1993 : « The Grinfeld instability at elastically strained solid interfaces : theory and applications ».

Ecole Normale Supérieure, Paris, 9 juin 1993 : « Quelques réflexions sur la condensation de Bose-Einstein ».