



HAL
open science

Un modèle dynamique simple pour la croissance de polytypes périodiques et désordonnés de SiC en CVD/CVI

Gérard L. Vignoles

► **To cite this version:**

Gérard L. Vignoles. Un modèle dynamique simple pour la croissance de polytypes périodiques et désordonnés de SiC en CVD/CVI. Matériaux. Université Bordeaux 1, 1993. Français. NNT: . tel-03625756

HAL Id: tel-03625756

<https://hal.science/tel-03625756>

Submitted on 31 Mar 2022

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.

N° d'ordre: 892

THÈSE

PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR
SPÉCIALITÉ : CHIMIE DES MATÉRIAUX

PAR
Gérard Louis VIGNOLES

**Un modèle dynamique simple pour la
croissance de polytypes périodiques et
désordonnés de SiC en CVD/CVI.**

Soutenu le 11 Janvier 1993, devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER.....*Président*
A. BARONNET.....*Rapporteurs*
A. LE MÉHAUTÉ.....
R. NASLAIN.....
P. LAMICQ.....
M. POUCHARD.....
Ch. VIDAL.....
L. DUCASSE.....*Examineurs*

N° d'ordre: 892

THÈSE

PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR
SPÉCIALITÉ : CHIMIE DES MATÉRIAUX

PAR
Gérard Louis VIGNOLES

**Un modèle dynamique simple pour la
croissance de polytypes périodiques et
désordonnés de SiC en CVD/CVI.**

Soutenu le 11 Janvier 1993, devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER.....Président
A. BARONNET.....Rapporteurs
A. LE MÉHAUTÉ.....
R. NASLAIN.....Examineurs
P. LAMICQ.....
M. POUCHARD.....
Ch. VIDAL.....
L. DUCASSE.....

Nº d'ordre: 892

TÈSI

APRESENTADA A
L'UNIVERSITAT BORDÈU I

PER OBTÈNER LO GRÀ DE
DOCTOR
ESPECIALITAT : QUIMIA DELS MATERIALS

PER
Gerard Loïs VINHOLA

**Un modèl dinamic simple per lo
crèis de politipes periodics e
caotics de SiC en CVD/CVI.**

Sostenguda lo 11 de Genièr de 1993, davant la Comission d'Examen :

Srs. P. HAGENMULLER.....*President*
A. BARONNET.....*Relataires*
A. LE MÉHAUTÉ.....
R. NASLAIN.....*Examinators*
P. LAMICQ.....
M. POUCHARD.....
Ch. VIDAL.....
L. DUCASSE.....

Patã a Vânia,

O meu maravilhoso "amor de luèn".

A la memòria de mon paire,

Qu'aquel trábaih fasca la jòia de son anma.

A ma mèrè.

Cada jorn que m'ei coma ua descobèrta.

Né sobrarà sonque auta causa

Qu'un gost de filors secadas.

Sonque lo traç de l'insabut.

Delfin Darió.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Composites Thermostructuraux (Unité mixte de recherche CNRS-SEP-Université de Bordeaux I), et en partie au Laboratoire de Physico-Chimie Théorique de l'Université de Bordeaux I.

Monsieur le Professeur Paul HAGENMULLER m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse ; qu'il trouve ici l'expression de mes vifs remerciements.

Les conseils éclairés et le soutien de Monsieur le Professeur Alain BARONNET, du Centre de Recherches sur les Mécanismes de Croissance Cristalline de Marseille, m'ont été d'un précieux secours. Je l'en remercie profondément, ainsi que de participer au jury de cette thèse.

Monsieur Alain Le MÉHAUTÉ, Directeur de Recherche à Alcatel-Alsthom Recherche (Marcoussis) a eu l'obligeance de juger ce travail et d'y apporter des remarques constructives. Je lui en suis extrêmement reconnaissant.

Monsieur le Professeur Jean-Claude RAYEZ, Directeur du Laboratoire de Physico-Chimie Théorique, m'a accueilli avec bienveillance et sympathie dans son unité et m'a donné l'occasion de m'initier avec bonheur aux méthodes de la Chimie Théorique appliquées aux matériaux. Je souhaite lui exprimer toute ma gratitude.

Monsieur Laurent DUCASSE, Chargé de Recherche au même laboratoire, a bien voulu superviser mes travaux dans ce domaine et participer au jury de ma thèse. Qu'il veuille bien agréer mes plus chaleureux remerciements et l'expression de ma sincère amitié.

Monsieur Pierre LAMICQ, Ingénieur en Chef à la Société Européenne de Propulsion - Division Propulsion à Poudre et Composites - a eu l'amabilité d'accepter de prendre part au jury de ma thèse. Je le remercie et suis honoré de l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Monsieur Roger NASLAIN, Directeur du Laboratoire des Composites Thermostructuraux, a assuré la direction scientifique de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir guidé et encouragé au cours de ces années.

Monsieur le Professeur Michel POUCHARD, du Laboratoire de Chimie du Solide, a fait marque d'un vif intérêt pour mes travaux et a accepté de juger cette thèse. Je le remercie pour son amabilité et ses précieux conseils.

Que Monsieur le Professeur Christian VIDAL, Directeur de l'Ecole Doctorale des Sciences Chimiques de l'Université Bordeaux I, trouve ici le témoignage de ma reconnaissance pour m'avoir utilement conseillé, et pour avoir accepté de juger cette thèse.

Rien n'aurait pu être possible sans la précieuse collaboration de Sylvie SCHAMM et de Monsieur Jean SEVELY, du CEMES - LOE de Toulouse. Je tiens à les assurer de ma gratitude et de mon amitié. *Vos grammerceji del fons del còr.*

Je ne saurais oublier de remercier tous les membres du laboratoire, chercheurs, techniciens, permanents et secrétaires, pour leur collaboration amicale. Chacun a toujours mis ses compétences en jeu pour aider à l'accomplissement des travaux, et ceci dans une ambiance chaleureuse. Une mention spéciale va à Monsieur Jacques DEUZET, dont la curiosité et la rigueur scientifiques m'ont beaucoup apporté.

Enfin, je souhaite exprimer ma reconnaissance à la SEP et au CNRS pour leur soutien financier, sans lequel cette étude n'aurait pu être menée.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	2
CHAPITRE I : LE POLYTYPISME DU SiC.	7
Introduction.....	7
I.1. Morphologie des polytypes.....	7
I.2. Notations pour le polytypisme.....	11
I.3. La diversité des polytypes du SiC.....	14
I.4. Modélisations du polytypisme.....	17
I.4.1. Modélisation thermodynamique du polytypisme.	17
I.4.2. Modèles de croissance des polytypes.	18
I.5. Déformations des bicouches Si-C.	19
I.5.1. Etude des déformations aux rayons X.....	23
I.5.2. Simulation des déformations par calcul ab-initio à pseudopotentiel.....	24
I.5.3. Etude des déformations par RMN.....	26
Conclusion.	28

CHAPITRE II : CONSTRUCTION D'UN MODELE DYNAMIQUE

DE CROISSANCE DES POLYTYPES DU SiC.....	31
II.1. Modélisation des interactions locales.....	31
II.2. Une approche phénoménologique simple de l'évolution des déformations et de leur lien avec les séquences d'orientations.	36
Conclusion	45

CHAPITRE III : ETUDE DES PROPRIETES DYNAMIQUES DU MO- DELE ITERATIF POUR LA CROISSANCE DE POLYTYPES DU SIC. . . 47

Introduction	47
III.1. Etude d'une famille modèle d'endomorphismes en dent de scie.....	48
1.1. Définition de la famille modèle.....	48
1.2. Discussion du diagramme de bifurcations à deux paramètres.....	51
1.2.1. Régimes permanents d'un système dynamique.....	51
1.2.2. Simulation informatique.....	52
1.2.3. Régimes stationnaires.....	52
1.2.4. Cascades directes et inverses.....	53
1.2.5. Cascade sous-harmonique.....	59
1.2.6. Coexistence de régimes périodiques stables.....	64
1.2.7. Régimes chaotiques.....	65
1.3. Les itinéraires dans le diagramme de bifurcation.....	68
III.2. Dynamique symbolique et algèbre des itinéraires.....	70
2.1. Séquences admissibles.....	70
2.2. Représentation numérique des itinéraires.....	71
2.3. L'opération de décalage.....	72
2.4. Une relation d'ordre pour les itinéraires.....	74
2.5. Les séquences englobantes.....	75
2.6. Le squelette du diagramme de bifurcations.....	77
2.7. Génération de contacts et de croisements dans le squelette.....	81
2.8. Retour sur les lois de génération des poissons.....	84
2.9. Autosimilarité du diagramme.....	86
2.10. La frontière du chaos.....	89
III.3. Comparaison avec les données expérimentales sur le polytypisme.....	91
Conclusion.....	99

CHAPITRE IV : ETUDE PAR LA METHODE DES "CLUSTERS"**DES FONDEMENTS PHYSIQUES DU MODELE DE****CROISSANCE DE POLYTYPES DU SIC. 1 01**

Introduction.	101
IV.1. Méthodologie de l'approche cluster.....	102
IV.1.a) Méthodes de calcul.....	102
IV.1.b) Géométrie des clusters.....	103
IV.1.c) Grandeurs observées.....	105
IV.2. Résultats de l'approche cluster.....	109
IV.2.1. Influence de la taille des clusters.	109
IV.2.1.a) Evolution de la différence énergétique entre h et k	109
IV.2.1.b) Extrapolation sur une série régulière de clusters.	109
IV.2.1.c) Evolution des longueurs L_{n+1} et l_{n+1}	115
IV.2.2. Influence du paramètre de maille a	119
IV.2.3. Influence de l_n et de L_n	123
Conclusion.	131

CONCLUSION GENERALE..... 134

REFERENCES..... 139

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Le carbure de silicium est connu pour exister sous une grande variété de formes cristallographiques qui ne diffèrent que dans une direction de l'espace, dites **polytypes**, variant entre la structure de la blende et celle de la wüurzite [1-3], et pouvant être décrits par une **séquence d'orientations** de couches biatomiques Si-C dans une direction d'empilement de plans compacts [4,5]. Il a déjà été mis en évidence une très grande quantité de polytypes différents ; parmi ceux-ci, certains présentent des **périodes spatiales très grandes** [6-9] ; d'autres illustrent le phénomène de **désordre unidimensionnel** [6,8,10-14]. Aucune théorie n'a pu, à ce jour, rendre compte de la possibilité simultanée de la croissance de polytypes réguliers et apériodiques.

L'observation directe de polytypes désordonnés sur des échantillons de SiC synthétisés par **infiltration chimique en phase vapeur** (CVI) à partir d'un mélange gazeux de CH_3SiCl_3 (MTS) et d'hydrogène [15-17] a été réalisée en **microscopie électronique à haute résolution** (HRTEM) [13,14]. La figure 1 montre un cliché obtenu par cette méthode : l'encart du haut à droite est un diagramme de diffraction montrant nettement le désordre unidimensionnel de la structure ; de plus, une simulation de l'image par ordinateur a été superposée à une partie de l'image (encart au centre gauche), de façon à montrer qu'il n'y a aucune ambiguïté quant à son interprétation.

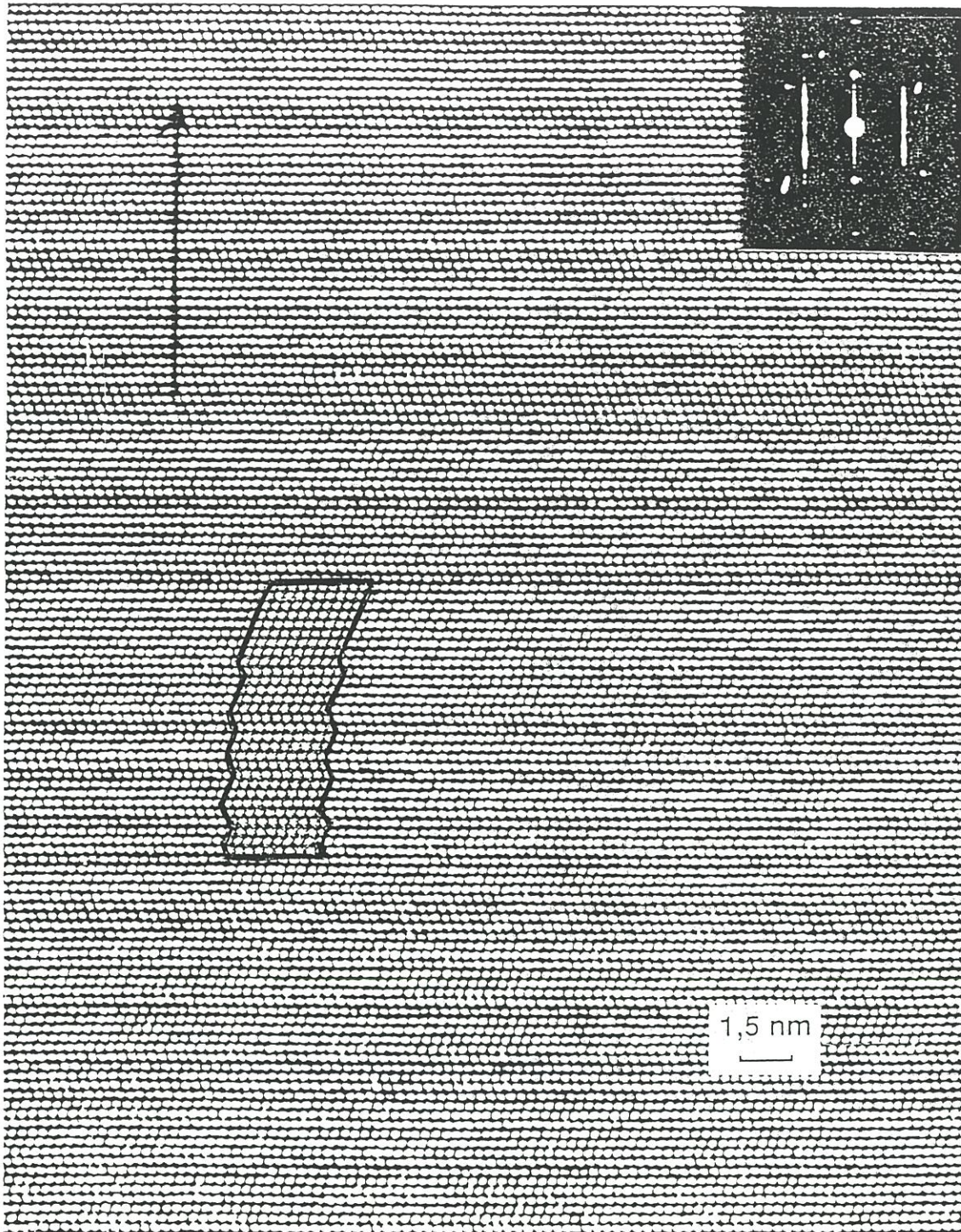


Figure 1 : Cliché HRTEM d'un polytype désordonné de SiC pris dans un plan contenant l'axe $\langle 111 \rangle_c$ ou $[0001]_h$. En haut à droite, diagramme de diffraction indiquant le désordre unidimensionnel. Dans l'encart du centre gauche de la photo, superposition d'une image de synthèse.

Cliché d'après [13,14].

Le procédé de synthèse est tel que le système chimique se situe **loin de l'équilibre** thermodynamique : de nombreuses études ont déjà montré que la sursaturation est extrêmement importante. On ne cherchera donc pas à effectuer une modélisation des polytypes en tant que phases d'un diagramme. Par contre, l'aspect unidimensionnel des désordres, lié au fait que la croissance s'accomplisse essentiellement couche après couche, amène naturellement à chercher une explication du polytypisme dans la **croissance** du matériau.

En fait, l'étude détaillée de la structure de divers polytypes non cubiques montre que chaque site présente une légère **déformation** de son tétraèdre de coordination [18,19], due à des interactions interatomiques [20,21]. Cette déformation est **variable** suivant les sites, laissant supposer qu'elle joue un rôle essentiel dans la stabilisation locale de telle ou telle orientation pour chaque nouvelle bicouche d'atomes [20-22]. C'est cet argument qui va être utilisé pour proposer un modèle unidimensionnel permettant de rendre compte de la croissance des polytypes.

Dans une première partie, une vue générale sur le polytypisme du SiC est proposée, en portant plus spécialement l'attention sur la variété des polytypes rencontrés, sur les déformations de leurs bicouches, et sur les divers modèles employés pour rendre compte de leur existence. Ensuite, dans une deuxième partie, les bases d'une **modélisation dynamique** sont établies : en partant de considérations sur les **interactions locales** entre atomes près de la surface, on est confronté à l'existence d'une **loi de récurrence** permettant de donner l'orientation des bicouches successives, connaissant la ou les déformations précédentes. Son évolution avec un ou plusieurs paramètres permet de passer de la génération d'un polytype à un autre, périodique ou désordonné. Dans une

troisième partie, le modèle mathématique employé, basé sur l'**itération** (ou répétition) d'une classe particulière d'**endomorphismes** du segment (*i.e.* des fonctions de ce segment **dans** ce segment), est étudié plus en détail, de façon à mettre en évidence les possibilités qu'il offre et à le **confronter**, sur le plan combinatoire, avec les données connues sur le polytypisme. Enfin, dans une quatrième partie, une étude de **simulation** sur des **clusters** sera proposée dans le but de mieux connaître les déformations, leurs énergies, ainsi que leurs relations avec l'orientation des bicouches, et éventuellement d'améliorer la connaissance de la relation de récurrence entre les bicouches.

Chapitre premier :

LE POLYTYPISME DU SiC.

N. B. :

Ce chapitre, ainsi que le suivant, incluent la matière de la publication à
Journal of Crystal Growth , 118 (1992), pp. 430-438, intitulée :
"Atomic Relaxation and Dynamical Generation of Ordered and Disordered
Chemical Vapour Infiltration (CVI) SiC Polytypes", par G. L. VIGNOLES.

I. LE POLYTYPISME DU SiC.

Introduction.

Le **polytypisme**, appelé aussi **polymorphisme unidirectionnel**, est la coexistence de plusieurs formes cristallographiques différentes d'une même espèce chimique, dans notre cas le carbure de silicium (SiC), qui ne diffèrent que dans une direction de l'espace : en fait, chaque polytype est constitué de l'**empilement** de bicouches, et c'est la disposition relative de ces bicouches qui le distinguera des autres. Le cas du SiC est connu depuis fort longtemps [29], et c'est celui qui présente le plus grand nombre de formes différentes connues. Pour l'étudier, une description morphologique sera faite en premier lieu, de façon à clarifier les différentes notations en vigueur. Ensuite, un aperçu de la variété des polytypes sera donné, suivi d'une récapitulation des divers modèles déjà présentés ; enfin, une étude consacrée aux déformations des tétraèdres dans divers polytypes conclura cette partie.

I.1. Morphologie des polytypes.

Les polytypes du carbure de silicium peuvent être décrits comme des **séquences d'empilements** de couches biatomiques Si-C (**bicouches**) suivant la direction $\langle 111 \rangle_{\beta}$ ou $[0001]_{\alpha}$ des structures cubique (ZnS blende) et hexagonale (ZnS würtzite) correspondantes [23,24]. Ces directions sont aussi les directions principales de croissance en CVD et CVI aux températures envisagées [30].

Direction de croissance
 $[0001]_{\alpha}$

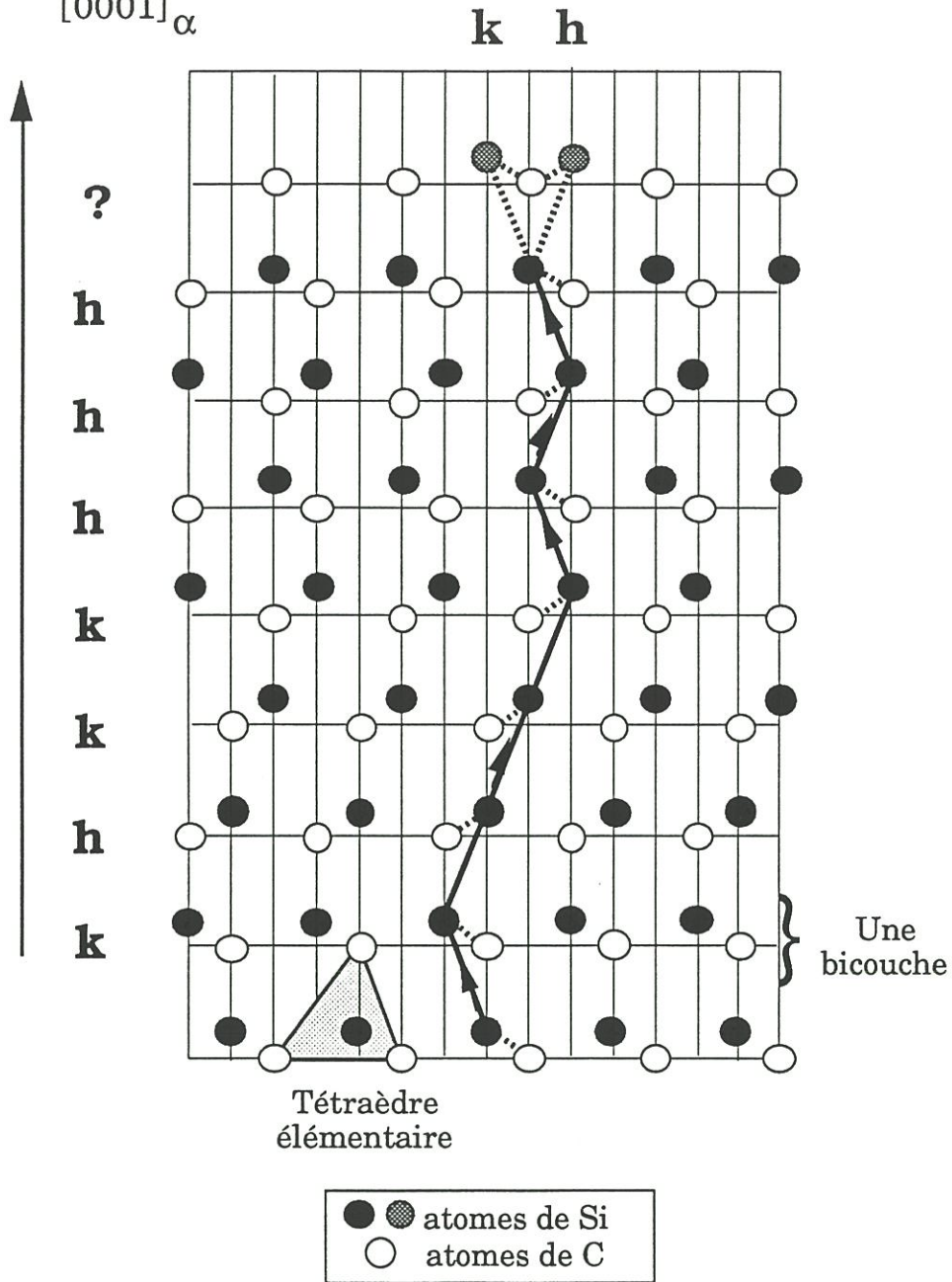


Fig.I.1 : Empilement de bicouches Si-C lors de la croissance de SiC.

Chaque bicouche est formée de deux couches : une d'atomes de Si et une d'atomes de C, chacune dans un **arrangement hexagonal** ; chaque atome est entouré par quatre autres disposés en **tétraèdre**, trois d'entre eux appartenant à l'autre couche de la même bicouche.

Le polytypisme provient de la possibilité d'empilement dans deux **orientations** différentes vis-à-vis de la bicouche précédente [5,24], comme indiqué à la figure I.1.

(i) En configuration **k** (pour 'kubisch'), la nouvelle bicouche est déduite de la précédente par une simple **translation** (voir figure I.2b), comme dans le polytype cubique 3C (blende).

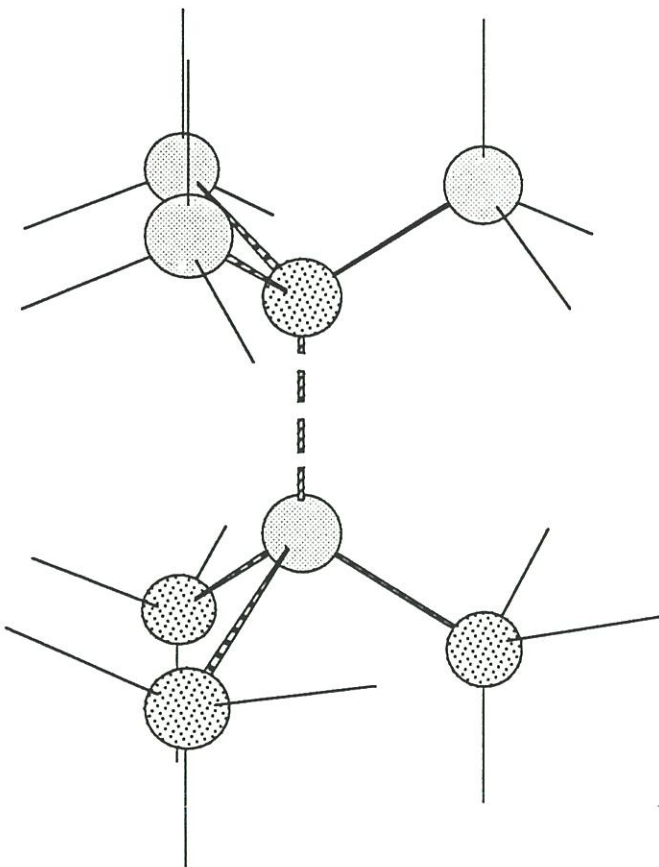
(ii) En configuration **h** (pour 'hexagonal'), la nouvelle bicouche est déduite de l'ancienne par une **translation** et une **rotation à 180°** (voir figure I.2a), comme dans le polytype hexagonal 2H (würtzite).

L'arrangement hexagonal à l'intérieur de chaque bicouche est similaire à la disposition des atomes au sein d'un empilement compact. En fait, le polytype 3C (cubique) correspond à la structure compacte cubique faces centrées, et le polytype 2H correspond à la structure hexagonale compacte. Cette similitude justifie que l'on utilise un repérage des positions de chaque bicouche par les lettres A, B et C.

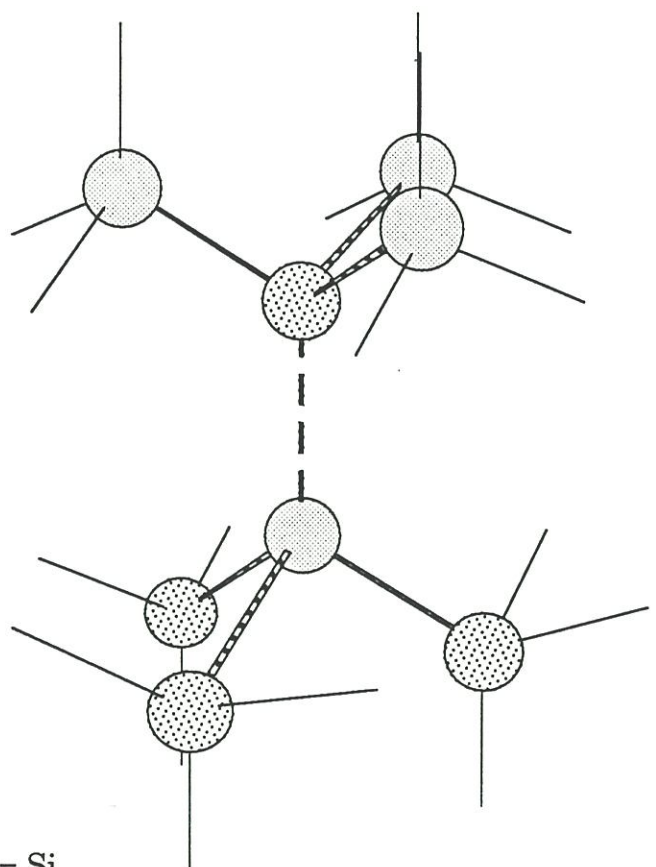
En examinant les atomes de la sous-couche supérieure de la nouvelle bicouche et de la sous-couche inférieure de la bicouche précédente, (qui est en fait son **3ème voisin**), on remarque qu'ils sont **éclipsés** en orientation **h** et **décalés** en orientation **k**, comme illustré à la figure I.2.

Fig.I.2 : Disposition relative des atomes en k et h.

a) Orientation h :
Disposition éclipsee



b) Orientation k :
Disposition décalée



I.2. Notations pour le polytypisme.

Tous les polytypes peuvent être décrits par une séquence d'orientations U_n , n étant une numérotation des bicouches [24]. Par exemple, le polytype 6H se traduit par la séquence **hkkhkk...** ou **(hkk) $_{\infty}$** . U_n est donc une **suite booléenne**.

La **notation h-k** ou notation de Jagodzinski [24] consiste donc à décrire un polytype par une séquence U_n . Par souci de simplicité, il est d'usage de noter **hkk** au lieu de **(hkk) $_{\infty}$** , en gardant sous-entendu le fait que le polytype en question est périodique. Notons que l'on pourrait utiliser les symboles E-S (Eclipsed-Staggered) de la chimie organique de façon équivalente, ainsi que l'ont fait certains auteurs [20]. Toutefois, si ces notations sont parfaitement fidèles à la réalité du polytypisme (la notation **h-k** sera d'ailleurs systématiquement employée dans ce travail), elles présentent l'inconvénient de la longueur ; de plus, elles ne donnent pas le groupe spatial de la structure. C'est en particulier pour ces raisons que d'autres notations, plus condensées, sont aussi utilisées par les cristallographes.

La **notation de Ramsdell** [5], adaptée aux polytypes réguliers, décrit le nombre de bicouches nécessaires pour constituer une maille élémentaire dont la répétition donne le cristal, et d'y adjoindre une lettre pour indiquer le groupe cristallographique auquel le polytype se rattache. Par exemple, 3C signifie qu'il faut trois bicouches pour faire une maille, et que c'est une variété cubique (C). Le nombre qui figure dans cette notation n'est en général pas égal au nombre de lettres employées dans la notation **h-k**. Par exemple, le polytype **hkhkk** s'écrit 15R, car il faut répéter 3 fois ce motif pour obtenir la maille élémentaire de la structure, qui est alors rhomboédrique (R).

La répétition de la séquence élémentaire vient de la nécessité de retrouver la même position cristallographique lorsqu'on parcourt une fois la hauteur de la maille élémentaire. Prenons l'exemple du polytype 15R. Si l'on part d'une position A et que l'on suit une première fois la séquence **hkhkk**, nous avons l'enchaînement de positions A->C->B->C->A->B, comme indiqué à la figure I. 3. Il apparaît clairement que l'on est passé de la position A à la position B, qui ne lui est pas équivalente : il faut donc, pour retrouver la maille élémentaire complète, inclure une seconde séquence **hkhkk**, qui fait passer de B à C, puis une troisième, qui fait passer de C à A. L'ensemble fait donc bien 15 bicouches. Ceci explique donc aussi que le cubique soit 3C : il faut trois bicouches pour passer de A à A par translations successives. Le cas du 6H est légèrement différent : Si l'on applique une fois la séquence **hkk**, on effectue le parcours A->B->C->A, donc on retombe bien sur A, mais si on l'effectue une seconde fois, on a le parcours A->C->B->A, qui est différent du premier. Il faut donc bien inclure deux motifs **hkk** pour reconstituer la maille élémentaire.

Il est à constater que cette notation n'est pas toujours très adaptée à la description des polytypes : en effet, il peut y avoir plusieurs polytypes différents avec le même symbole de Ramsdell ; dans ce cas, on rajoute un numéro ou une lettre pour les distinguer (par ex. 51R_a et 51R_b [31]). Toutefois, c'est une notation commode pour désigner simplement les polytypes de petite période les plus connus (3C, 2H, 4H, 6H, 15R, etc...).

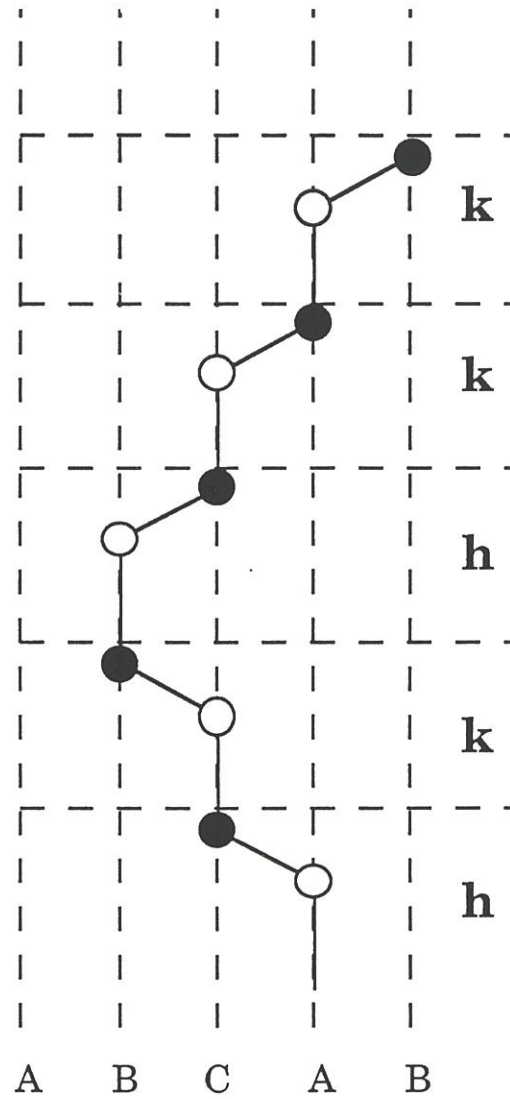


Figure I.3. Correspondance entre les positions A, B, C et les orientations h et k, sur l'exemple de la séquence hkhkk (15R).

La **notation de Zhdanov** [4] consiste à noter un bloc hk_n sous la forme $(n+1)$: cela correspond à compter le nombre de bicouches placées entre deux rotations à 180° , qui ont parfois été considérées comme des défauts de structure. La notation décrit souvent toutes les bicouches nécessaires pour former une maille élémentaire : ainsi le polytype **hkhkk** s'écrit $(23)_3$ et non (23) .

En résumé, le tableau I.1 donne les différentes notations pour les polytypes les plus simples et les plus connus du SiC.

I.3. La diversité des polytypes du SiC.

Depuis le début du siècle jusqu'à 1989, plus de 180 polytypes réguliers ont été mis en évidence ; le plus long d'entre eux correspondrait à une séquence **h-k** d'environ 1560 lettres [32].

Il n'existe qu'un seul polytype de symétrie **cubique**, c'est le polytype 3C ; les autres polytypes sont soit **hexagonaux** (lettre H), soit **rhomboédriques** (lettre R), soit **trigonaux** (lettre T). Tous les polytypes rhomboédriques ont une maille élémentaire correspondant à trois fois la séquence **h-k** utilisée pour les décrire.

Les séquences d'une bonne partie des polytypes connus ont été déterminées à partir de **clichés de Weissenberg** aux rayons X. Pour ce faire, la méthode employée au début, sur des polytypes de séquence courte, a été de déterminer toutes les séquences compatibles avec le groupe spatial et la longueur de la maille déterminée dans la direction $[0001]_\alpha$ (en notation hexagonale), puis de calculer les intensités du spectre de chacune de ces "séquences candidates" et, par comparaison avec les intensités obtenues expérimentalement sur des clichés de Weissenberg, de sélectionner la plus fidèle.




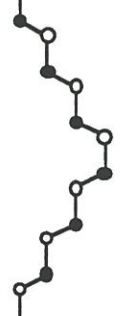

Notation h-k	Notation de Zhdanov	Notation de Ramsdell	Structure
k	(∞)	3C	
h	(11)	2H	
hk	(22)	4H	
hkk	(33)	6H	
hkhkk	(23) ₃	15R	

Tableau I.1 : Structure et notations des polytypes les plus simples du SiC.

Assez rapidement, ces premières déterminations de structures ont révélé que la plupart des polytypes ont des séquences formées de "**mots**" élémentaires qui sont, en notation de Zhdanov, (22), (33), (44), (23), (32), (34) et (43), l'occurrence d'un symbole inférieur à 2 ou supérieur à 4 étant relativement rare. Sur ces bases, des séquences polytypiques plus longues ont été mises en évidence, donnant lieu à la reconnaissance de **familles polytypiques** comme $[(33)_n(32)]$, $[(33)_n(34)]$, etc...[5]. Ceci n'a pas empêché que d'autres structures ne suivant pas nécessairement ces règles ont été découvertes.

La plupart de ces cristaux étaient synthétisés par la **méthode de Acheson** et par la **méthode de Lély**. La première méthode, utilisée industriellement pour la synthèse de "carborundum" abrasif, consiste à **traiter** un mélange de coke et de silice à 2000°C dans un four à électrode électrique centrale de carbone pendant 30 heures, et à récupérer les cristaux sur les parois de l'électrode après refroidissement [1]. La méthode de Lély sert à fabriquer du SiC de haute pureté par **sublimation**, à 2500°C et en atmosphère contrôlée, de carbure de silicium moins pur [1]. Beaucoup de publications concernant la caractérisation de nouveaux polytypes ne mentionnent que brièvement ou partiellement l'origine et la taille des cristaux étudiés.

Plus récemment, le champ des applications du SiC s'étendant à l'élaboration de semiconducteurs, et d'éléments de céramiques composites thermostructurales (whiskers, fibres, matrices), les procédés de **dépôt chimique en phase vapeur** (CVD) et d'**infiltration** (CVI) sont devenus plus importants [1,15-17]. C'est par cette méthode que le polytype 2H a été synthétisé pour la première fois. Parallèlement, la caractérisation par **imagerie** en microscope électronique par transmission à haute résolution (**HRTEM**) a permis de déterminer des polytypes de séquence extrêmement

longue et/ou inhabituelle [6-9], puis de visualiser des séquences apériodiques [10-14], ces derniers apparaissant souvent en conditions de CVD et CVI [14].

I.4. Modélisations du polytypisme.

Il n'est pas cherché, dans cette partie, à faire une description exhaustive de tous les modèles proposés à ce jour pour expliquer le phénomène du polytypisme, mais plutôt à donner une classification des grands types de modèles. Pour plus de détails, le lecteur est renvoyé aux revues [1-3,32-34].

Il y a deux grandes catégories de modèles : dans la première, les polytypes sont considérés comme des phases d'un diagramme déterminé par la thermodynamique, et dans la seconde, ils sont considérés comme le résultat d'un phénomène de croissance.

I.4.1. Modélisation thermodynamique du polytypisme.

Cette modélisation ne concerne pas directement l'objet de ce travail, puisqu'elle traite des polytypes obtenus en tant que formes à l'équilibre. De nombreux calculs d'énergie totale sur les structures 4H, 6H et 15R, incluant l'énergie des phonons, montrent que si 4H et 6H ont des domaines de stabilité thermodynamique, alors 15R (qui est une sorte de composé intermédiaire entre les deux premiers) en a un aussi [35]. Un modèle d'Ising axial allant jusqu'au troisième voisin (ANNNI) est construit sur la base de termes d'interactions inter-bicouches dépendant des orientations relatives de celles-ci [21,36]. Toutefois, ces facteurs ne semblent pas permettre de décrire correctement l'ensemble des polytypes [35].

En sus de cette modélisation purement statique, des mécanismes ont été proposés pour des transitions de phases intervenant à haute

température [34]. Ces mécanismes font intervenir des glissements coopératifs de plans atomiques à l'intérieur du solide, permettant de transformer des bicouches \mathbf{k} en bicouches \mathbf{h} et réciproquement. Toutefois, ces mécanismes font intervenir des énergies d'activation énormes et ne peuvent donc rendre compte de l'apparition de polytypes que dans des cas très particuliers.

I.4.2. Modèles de croissance des polytypes.

Ces modèles sont essentiellement basés sur la théorie de la croissance autour d'une dislocation de Burton, Cabrera & Frank [37]. Il y aurait quelques structures de base comme les polytypes 3C, 6H et 4H sur lesquels une croissance en hélice autour d'une dislocation vis entraînerait l'apparition de défauts d'empilement régulièrement disposés, ce qui conduit à de nouvelles structures polytypiques. Il a fallu apporter de nombreux aménagements à la théorie de base pour rendre compte de certains polytypes dont les séquences n'appartiennent pas à des familles simples : présence de défauts dans la matrice de base, croissance enchevêtrée autour de deux dislocations-vis voisines, etc... [3,33]. Ces modèles n'arrivent cependant pas à rendre compte de la croissance de polytypes désordonnés [3].

En résumé, de nombreux efforts de modélisation ont été accomplis dans le domaine de la modélisation du polytypisme du SiC et d'autres matériaux ; cependant, la tâche est compliquée par le fait qu'il existe des mécanismes différents pour des conditions différentes (*e. g.* si l'on est près ou loin de l'équilibre thermodynamique, s'il y a des défauts ou pas), et par le fait qu'il est difficile d'avoir accès expérimentalement à des grandeurs thermodynamiques ou cinétiques fiables (grande sensibilité à la présence d'impuretés). Enfin, aucune théorie ne semble pouvoir rendre compte simultanément de la croissance de polytypes périodiques et désordonnés.

I.5. Déformations des bicouches Si-C.

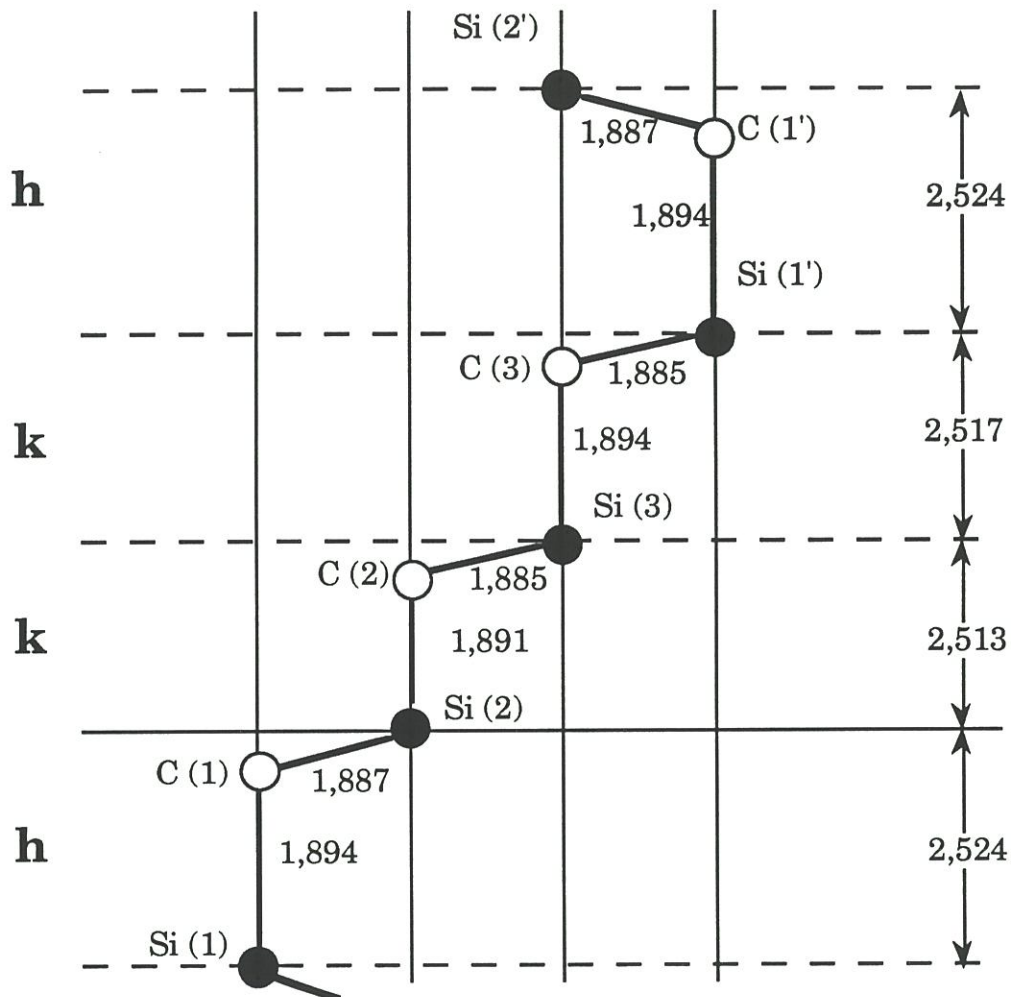
Il a été avancé que les différences d'environnement atomique local entre les diverses bicouches peuvent avoir un rôle crucial dans la théorie du polytypisme [20]. En effet, ce sont elles qui peuvent rendre compte d'une différence énergétique, (i) du point de vue thermodynamique, entre deux structures, et (ii) du point de vue de la croissance, entre deux orientations possibles pour la bicouche suivante. C'est dans cette dernière optique qu'il est proposé de les étudier en détail dans cette partie.

La structure fine des polytypes non cubiques du carbure de silicium (ainsi que d'autres composés) est moins régulière qu'au premier abord : en particulier, s'il n'y a pas de symétrie cubique mais une simple symétrie d'ordre 3, la longueur d'une des liaisons au sein des tétraèdres (celle qui est parallèle à l'axe de croissance, qui est lui-même parallèle à l'axe de symétrie) n'est pas obligatoirement égale aux trois autres : il y a **distorsion** du tétraèdre de coordination de chaque site atomique. Le rapport entre ces deux types de longueur varie d'une bicouche à l'autre le long de l'axe de croissance [20].

Ces distorsions ont été mises en évidence :

(i) dans une étude très détaillée par **diffraction de rayons X** sur un monocristal de structure 6H par Gomes de Mesquita [19], comme illustré à la figure I.4, et de structure 2H par Schultz et Thiemann [18] ;

(ii) dans des études de **résonance magnétique nucléaire** (RMN) du ^{29}Si et du ^{13}C [25-27], mettant en évidence des sites différenciés correspondant à des environnements locaux multiples ;



**Fig. I.4 : Distorsions des liaisons atomiques
dans le polytype 6H, mesurées d'après un
spectre de diffraction de rayons X.**

D'après [19], et la discussion ultérieure de [20].

(iii) par une **simulation** des structures 2H, 4H, 6H, et 15R avec des méthodes de calcul *ab initio* à pseudopotentiel [22]. Le calcul a permis de retrouver des déformations compatibles avec les résultats expérimentaux, et de donner une évaluation des déformations pour des polytypes non étudiés aux rayons X.

Les études des distorsions ont montré que ces dernières respectent la symétrie d'ordre 3 d'axe parallèle à la direction de croissance. Les angles entre les liaisons varient très peu, alors que les longueurs varient beaucoup plus, quoique de façon assez limitée (moins de 3%).

De façon rigoureuse, la distorsion des tétraèdres se mesure grâce à 3 grandeurs géométriques, représentées à la figure I.5 :

(i) la longueur L_n de la liaison verticale (dans l'axe de croissance), qui est une liaison entre des atomes de deux bicouches distinctes,

(ii) la longueur l_n des 3 liaisons équivalentes à l'intérieur d'une bicouche,

(iii) l'angle A_n entre les liaisons des deux types.

Comme toutes les bicouches coïncident entre elles, perpendiculairement à la direction de croissance, on a obligatoirement la relation :

$$l_n \sin A_n = \frac{2a}{3}$$

où a est la mesure de la base de la maille élémentaire hexagonale. En conditions de croissance bicouche par bicouche, où la nouvelle bicouche vient se former en épitaxie sur la précédente, le paramètre horizontal a est identique d'une bicouche à l'autre, donc l_n et A_n sont liés à une constante : il n'y a plus que deux grandeurs indépendantes, que nous choisissons être pour la suite L_n et l_n .

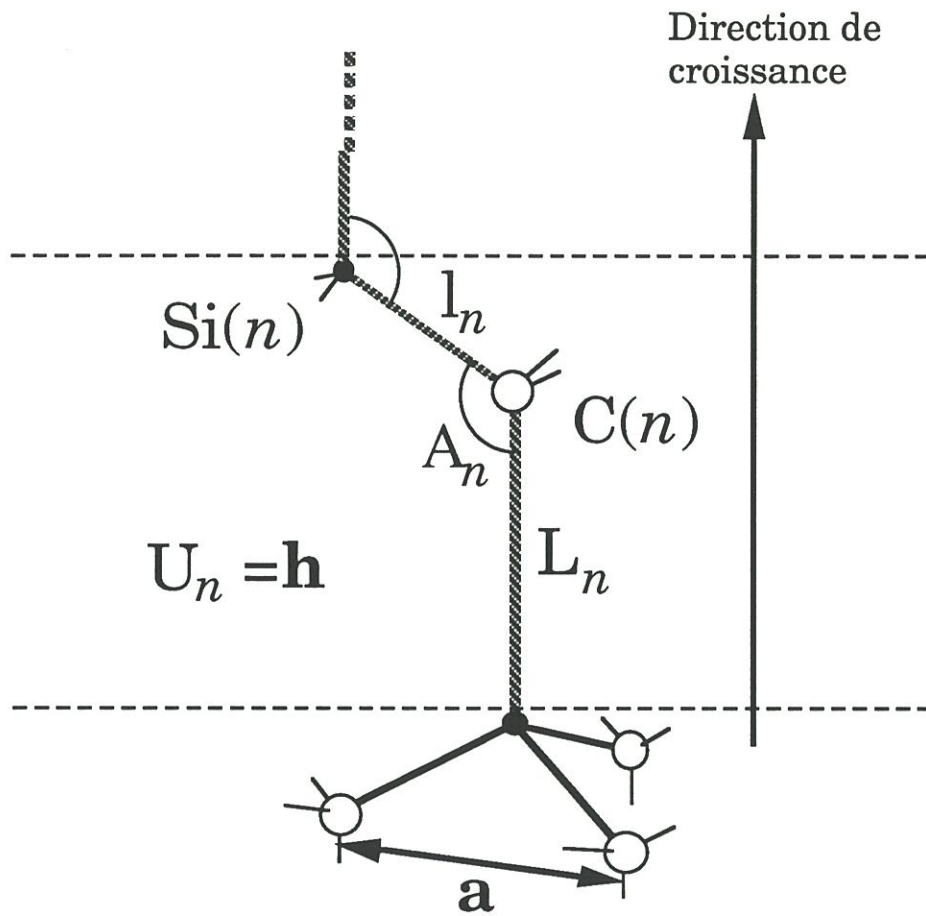


Fig. I.5 : Définition des grandeurs géométriques associées à une bi-couche.

Pour la suite du travail, il sera considéré que la croissance se fait par la face Si, comme indiqué à la figure I.5. Des calculs d'énergie totale sur des surfaces de SiC tendent à montrer que ce mode de croissance est favorisé [38]. Le choix d'orientation de chaque bicouche se rapporte à un choix de position pour les atomes de Si, puisque les atomes de C viennent alors se placer automatiquement à la verticale de ceux-ci.

I.5.1. Etude des déformations aux rayons X.

La première mise en évidence des déformations a été effectuée, après avoir constaté que le rapport c/a des dimensions de la maille élémentaire du polytype hexagonal 6H n'est pas idéal, à partir d'un examen approfondi des réflexions de rayons X d'ordre élevé d'un cristal de 6H pur [19]. Les résultats ont permis d'évaluer que la bicouche **h** est plus haute que les bicouches **k**. Cependant, la détermination était basée sur l'hypothèse arbitraire que les 2 bicouches **k**, pourtant cristallographiquement non-équivalentes, avaient les mêmes dimensions.

Une discussion ultérieure de ce travail [20] est revenue sur cette hypothèse. En suggérant de considérer que les bicouches **k** ont des environnements différents, l'auteur arrive aux valeurs de la figure I.4. Ces valeurs indiquent clairement que toutes les bicouches ont un effet d'élongation suivant l'axe c de la maille hexagonale, mais que cet effet est plus sensible pour la bicouche **h**. Le rapport L_n/l_n est de 1,0031 et 1,0037 pour les bicouches **k**, et de 1,0047 pour la bicouche **h**, ce qui représente des variations relatives de longueur de 0,3 à 0,5%.

Un travail ultérieur d'étude de diffraction aux rayons X sur la structure 2H [21] a de nouveau clairement mis en évidence une élongation suivant l'axe c pour les bicouches **h**. Dans ce cas, la distortion est encore

plus forte que pour la bicouche h du polytype 6H : le rapport L_n/l_n est ici de 1,0295 (variation relative de 2,95%).

I.5.2. Simulation des déformations par calcul *ab-initio* à pseudopotentiel.

Des calculs d'énergie totale de structures relaxées de polytypes du SiC ont été menés, par une méthode *ab-initio* à pseudopotentiel utilisant l'approximation de densité locale (LDA) pour les énergies d'échange et de corrélation [22]. La méthode employée commence par une évaluation de l'énergie totale pour des structures périodiques idéales, puis des contraintes internes qui y existent, et en déduit la direction des relaxations. Les paramètres de maille et les positions atomiques au sein de la maille sont alors réévalués de façon à annuler le champ de contraintes internes (plus précisément, à le rendre égal au champ isotrope déterminé pour la structure cubique parfaite dans les mêmes conditions). Les résultats de cette approche sont globalement en accord avec les données expérimentales sur les polytypes 6H [19,20] et 2H [18] ; les longueurs et les déformations relatives correspondantes sont indiquées au tableau I.2. Les déformations relatives δ_n sont définies de la manière suivante :

$$\delta_n = \frac{L_n}{l_n} - 1$$

L'accord qualitatif convenable avec les quelques données expérimentales valide l'approche utilisée en tant qu'outil de mesure des déformations : en particulier, pour des polytypes assez voisins, comme 4H, 6H et 15R, la comparaison peut être prise en compte.

Polytype	U_n	L_n-l_0 (%)	l_n-l_0 (%)	δ_n (%)
3C	k	0	0	0
2H	h	0.595	-0.144	0.740 (2,95)
4H	h	0.460	-0.121	0.582
	k	0.138	-0.051	0.189
6H	h	0.404	-0.086	0.490 {0,47}
	k	0.104	-0.023	0.127 {0,31}
	k	0.102	-0.066	0.168 {0,37}
15R	h	0.460	-0.136	0.597
	k	0.140	-0.022	0.162
	h	0.400	-0.161	0.562
	k	0.100	-0.011	0.111
	k	0.100	-0.096	0.196

Tableau I.2 : Déformations relatives $\delta_n = (L_n / l_n) - 1$ pour quelques polytypes réguliers d'après les valeurs calculées de [22]

Valeurs expérimentales entre () : d'après [18].

Valeurs expérimentales entre { } : d'après [19].

Il est à noter que les valeurs de δ_n sont toutes positives : ceci signifie que l'on a des **élongations** des tétraèdres de coordination **dans la direction de la croissance**. Elles sont plus importantes ($>0,4\%$) en orientation **h** qu'en orientation **k** ($<0,2\%$). On peut en conclure que l'orientation **h** est liée à une plus forte élongation longitudinale, ce qui va dans le sens constaté pour la plupart des cas de polymorphisme blende/würtzite [20]. A faible distorsion, les répulsions stériques entre troisièmes voisins favorisent la configuration décalée (comme on le voit à la figure I.2), mais à plus grande distorsion, ces répulsions diminuent et l'attraction électrostatique (n'oublions pas qu'un cristal de SiC est partiellement ionique [1]), supérieure en éclipsé, favorise de plus en plus cette dernière configuration.

I.5.3. Etude des déformations par RMN.

Une autre approche permettant de mettre en évidence la non-équivalence de différents sites dans les polytypes du SiC est l'observation de spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) du ^{29}Si et du ^{13}C [25-27]. Les polytypes 2H, 4H, 6H, 3C et 15R ont été étudiés, et les résultats mettent en évidence, à première vue, 4 types distincts de sites cristallographiques pour les atomes de Si et 4 types pour les atomes de C, définis symétriquement, et nommés A, B, C et D dans [26], et I, II, III et IV dans [25]. Grâce à un raisonnement reliant les intensités relatives et les environnements cristallographiques, chaque groupe de déplacements chimiques a pu être attribué aux atomes correspondants [25,26].

Polytype	Site A (kk)	Site B (kh)	Site C (hk)	Site D (hh)	Rapport d'intensités
3C [25]	-16,1 \diamond				1
[25,27]	-18,4 *				
[26]	-18,3				
2H [27]				-20,0	1
4H [27]		-22,5	-19,7		1:1
6H [27]	-14,7	-25,4	-20,9		1:1:1
[25]	-14,3	-24,9	-20,4		
[26]	-13,9	-24,5	-20,2		
15R [25]	-14,6	-24,1	-20,5		1:2:2
[26]	-14,9	-24,4	-20,8		

\diamond Sur cristal, * Sur poudre

Tableau I.3 : Déplacements chimiques en RMN du ^{29}Si pour quelques polytypes du SiC.

Tous les déplacements chimiques sont
en ppm par rapport au TMS (tétraméthylsilane)

Une réflexion sur les environnements cristallographiques [28] a permis de relier les notations de [25] et de [26] entre elles et avec la notation **h-k**. Un site A ou I correspond à un atome de Si dans une bicouche **k** ayant une bicouche supérieure **k** elle aussi. Un site B ou III correspond à un atome de Si en **k** avec une bicouche supérieure en **h**. Un site C ou II correspond à un atome de Si en **h** avec une bicouche supérieure en **k**, et un site D ou IV correspond à un atome de Si en **h** suivi de **h**. Le tableau I.3 donne les déplacements chimiques observés pour les différents sites de chaque polytype en RMN du ^{29}Si ; la RMN du ^{13}C donne des résultats moins précis mais globalement en accord avec ceux-ci.

Il est à signaler qu'il n'y a pas de lien direct (*e. g.* proportionnalité) entre la valeur des déplacements chimiques et les déformations locales, si ce n'est par le fait que les déformations et les déplacements chimiques se répartissent en quatre groupes. Des travaux sont actuellement en cours pour préciser l'origine exacte des déplacements chimiques. Il a déjà été montré que l'effet diamagnétique anisotropique n'en est pas la cause principale, mais que ce serait plutôt l'anisotropie de la densité électronique due aux recouvrements successifs avec les orbitales des voisins proches et plus éloignés [39].

Conclusion.

Après avoir décrit la **nature** du polytypisme du SiC et les diverses **notations** employées pour distinguer les polytypes, un bref aperçu de la **variété** des **formes** mises en évidence et des **théories** avancées pour rendre compte de ce phénomène est donné. Enfin, l'accent est mis sur la non-idéalité de la structure cristallographique des formes non cubiques du SiC, en mettant en évidence les **déformations** de chaque bicouche Si-C, qui sont les unités de base de tous les polytypes du carbure de silicium. Ces dé-

formations sont différentes pour toutes les bicouches non-équivalentes d'un polytype, montrant ainsi qu'elles sont spécifiquement **liées** à l'**orientation** de celles-ci, voire à l'orientation et/ou aux déformations des bicouches voisines. Si un lien existe entre les déformations de deux bicouches voisines, alors il est possible de construire un **modèle de croissance** reliant les déformations et les orientations des bicouches Si-C au cours de la croissance. L'établissement d'un tel modèle fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre deux :

**CONSTRUCTION D'UN MODELE
DYNAMIQUE DE CROISSANCE DES
POLYTYPES DU SiC.**

N. B. :

Ce chapitre, ainsi que le précédent, incluent la matière de la publication à

Journal of Crystal Growth , 118 (1992), pp. 430-438, intitulée :

"Atomic Relaxation and Dynamical Generation of Ordered and Disordered
Chemical Vapour Infiltration (CVI) SiC Polytypes", par G. L. VIGNOLES.

II. CONSTRUCTION D'UN MODELE DYNAMIQUE DE CROISSANCE DES POLYTYPES DU SiC.

II.1. Modélisation des interactions locales.

Des environnements atomiques différents impliquent des interactions différentes : ici, à partir du 3ème voisin, les recouvrements d'orbitales atomiques, ainsi que le potentiel électrostatique, ne sont plus les mêmes en \mathbf{h} et en \mathbf{k} [20,22]. Selon un point de vue "statique", on pourrait avancer que, les interactions étant ce qu'elles sont, une des deux orientations sera toujours énergétiquement préférée à l'autre. Or l'expérience montre le contraire : les interactions interatomiques **ne sont pas constantes** d'un site à l'autre, puisqu'elles mènent à des orientations différentes. Ce degré de liberté est en fait apporté par la possibilité que possèdent les atomes de **distordre** leur environnement, comme décrit à la section précédente.

Dans le cas de la croissance en CVD ou en CVI du SiC, le système est loin de l'équilibre thermodynamique pour la raison essentielle que la température de réaction (typiquement 900-1100°C) est très inférieure au point de fusion ($T_d \approx 2500^\circ\text{C}$) du matériau synthétisé. Dans ces conditions, les temps caractéristiques de réarrangement des bicouches profondes sont très lents par rapport au temps caractéristique de formation d'une nouvelle bicouche : de façon imagée, on peut dire que les orientations sont "**gelées**" dès qu'une ou quelques bicouches sont venues se superposer.

Connaissant ces faits, on peut jeter les bases du modèle **le plus simple possible** de la croissance bicouche par bicouche qui puisse rendre compte des séquences d'orientations.

On considère le cas d'une surface représentée par les atomes de la dernière bicouche, d'indice n : Elle est caractérisée par deux variables indépendantes, par exemple l_n et L_n (pour un paramètre a déjà fixé) (voir figure I.5). Au-dessus de cette surface, s'approchent, depuis une distance infinie, les atomes (nus) de Si et de C qui vont former la bicouche suivante.

C'est là que se pose le choix de l'orientation U_{n+1} : l'atome de la sous-couche supérieure de la bicouche $n+1$ peut se placer soit au-dessus de l'atome de sous-couche inférieure de la bicouche n (orientation \mathbf{h}), soit au-dessus du barycentre de trois de ces atomes (orientation \mathbf{k}). La question principale est de savoir selon quel **critère** va se décider ce choix. Bien entendu, tout le contexte intervient, mais par souci de simplification, un critère simple et vraisemblable est pris : c'est la **différence** entre les **énergies totales** évaluées après positionnement de la nouvelle bicouche pour les deux positions. En d'autres mots, c'est un critère **thermodynamique** à caractère **local**, : c'est seulement la dernière bicouche qui a la possibilité de se réarranger au mieux. Pour simplifier davantage, cette première approche ne tient pas compte des **reconstructions de surface** ; cependant, rien n'empêcherait de les inclure dans un modèle plus réaliste.

Supposons que l'on sache évaluer correctement ces énergies. Les atomes de la bicouche n sont considérés comme immobiles, et ceux de la bicouche $(n+1)$ peuvent se réarranger en \mathbf{h} ou en \mathbf{k} . On envisage alors séparément les deux possibilités d'orientation, et, correspondant à chacune, on calcule les énergies totales correspondantes $E_{n+1,\mathbf{h}}$ et $E_{n+1,\mathbf{k}}$, comme schématisé à la figure II.1 ; au cours de ces calculs, on laisse se relaxer les atomes **de la nouvelle bicouche seulement** (on néglige les relaxations

des anciennes bicouches), ce qui mène à l'évaluation de $L_{n+1,h}$ et $l_{n+1,h}$ d'une part, et de $L_{n+1,k}$ et $l_{n+1,k}$ d'autre part. Pour mener à bien ces calculs, on a besoin de connaître les potentiels d'interactions interatomiques entre les 4 atomes $C(n)$, $Si(n)$, $C(n+1)$ et $Si(n+1)$ en fonction des positions relatives de tous ces atomes, puis **minimiser** l'énergie par rapport aux longueurs de liaisons dans la nouvelle bicouche. Pour une croissance par la face Si, ce sont les **positions relatives** de $C(n)$ et de $Si(n+1)$ qui feront différer les énergies $E_{n+1,h}$ et $E_{n+1,k}$ ainsi que des paramètres de relaxation de la nouvelle bicouche. Ceci est en accord avec les valeurs, moyennées sur les polytypes 2H, 4H, 6H et 15R, du champ de force autour d'une bicouche **h** isolée : **c'est l'interaction au 3ème voisin qui est prépondérante** [22] ; elle a été interprétée comme une quasi-oscillation de Friedel.

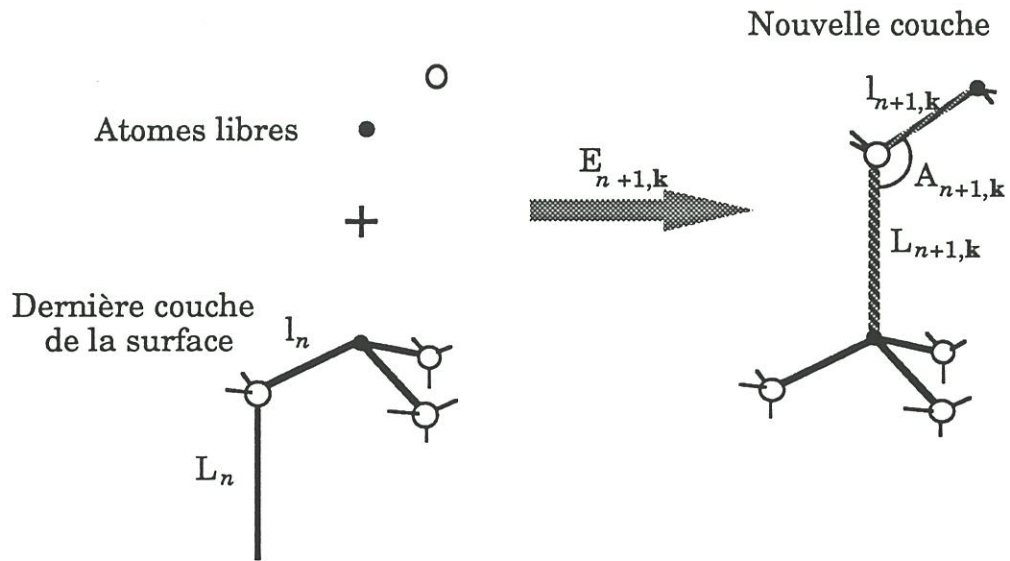
Ceci fait, on compare $E_{n+1,h}$ et $E_{n+1,k}$, et l'orientation retenue correspondra à celle dont l'énergie est la plus basse (dont la stabilisation énergétique est la meilleure). Les valeurs de l_{n+1} et L_{n+1} découlent naturellement de ce choix. On peut alors répéter le processus pour la formation de la bicouche $n+2$.

On remarque en particulier que l'orientation U_n n'intervient pas de façon explicite dans ce calcul : on n'utilise que les longueurs L_n et l_n . La dimension du modèle n'est donc que de deux : tout peut se déduire de la donnée de la fonction suivante :

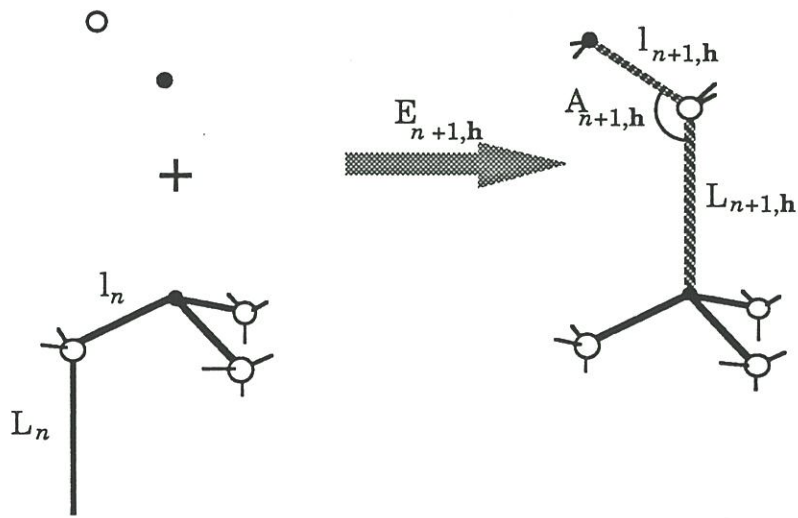
$$f: \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^2$$

$$\begin{pmatrix} l_n \\ L_n \end{pmatrix} \mapsto \begin{pmatrix} l_{n+1} \\ L_{n+1} \end{pmatrix}$$

Figure II.1 : Schéma des conventions prises pour le calcul de l'énergie de la nouvelle bicouche dans un modèle de croissance minimal.



a) en orientation k.



b) en orientation h.

f est un endomorphisme de \mathbb{R}^2 dans lui-même, et même vraisemblablement d'une partie de \mathbb{R}^2 dans elle-même (l'ensemble des valeurs physiquement possibles pour les liaisons L_n et l_n). C'est la répétition de l'application de cette fonction à partir d'un couple de valeurs qui génère une suite de couples $\{(L_n, l_n)\}_{n \in \mathbb{N}}$: on dit que la suite est formée par **itération** de l'endomorphisme f .

Si les suites d'orientations peuvent se déduire de l'itération de cet endomorphisme, cela signifie qu'il existe une **partition** du plan (L_n, l_n) en deux régions : une où $U_n = \mathbf{k}$ et une où $U_n = \mathbf{h}$. Ceci est garanti par la **différence entre les interactions** pour les deux orientations. En effet, supposons que l'on ait à la fois $L_{n+1, \mathbf{k}} = L_{n+1, \mathbf{h}}$ et $l_{n+1, \mathbf{k}} = l_{n+1, \mathbf{h}}$: ceci n'implique en général pas que $E_{n+1, \mathbf{k}} = E_{n+1, \mathbf{h}}$, donc l'une des deux orientations est effectivement choisie et le couple (L_{n+1}, l_{n+1}) correspond à une orientation bien définie, d'où la bipartition. Réciproquement, supposons que $E_{n+1, \mathbf{k}} = E_{n+1, \mathbf{h}}$: ceci n'implique en général pas que l'on ait à la fois $L_{n+1, \mathbf{k}} = L_{n+1, \mathbf{h}}$ et $l_{n+1, \mathbf{k}} = l_{n+1, \mathbf{h}}$. Donc, au passage de la frontière entre les deux domaines définis par la bipartition, il y a en général **discontinuité** de f .

La modélisation présentée introduit E_n *a priori* comme une **variable continue** alors que des modélisations précédentes du polytypisme la présentent comme ne pouvant avoir qu'un ensemble limité de valeurs [21]. Il n'y a pas contradiction, dans le sens que l'on n'avait discuté E_n jusqu'à présent que dans le cadre de la stabilité thermodynamique de polytypes périodiques, alors qu'il est discuté ici de l'apparition de polytypes au cours d'un processus hors-équilibre. S'il y a périodicité dans le modèle de ce travail, alors E_n ne visitera effectivement qu'un ensemble fini de valeurs.

Les énergies par bicouche sont d'environ -273 eV, avec une fourchette de variation de 10 ou 20 meV [22], ce qui est très peu. Cependant,

dans le choix d'orientation décrit ici, **c'est seulement le signe de la différence entre $E_{n+1,k} = E_{n+1,h}$ qui compte**. Cette faible valeur, comparée aux valeurs d'énergies totales, confirme l'idée d'une surface "gelée" (car un réarrangement en profondeur demanderait une dissociation importante de la structure).

Comme il ne nous est pas donné, pour évaluer précisément f , d'effectuer convenablement des calculs longs et coûteux de dynamique moléculaire, une **approximation à une dimension**, basée sur des résultats de travaux antérieurs, est proposée, de façon à aborder l'étude de la génération de polytypes de diverses périodes et de polytypes chaotiques.

II.2. Une approche phénoménologique simple de l'évolution des déformations et de leur lien avec les séquences d'orientations.

Dans cette partie, on construit un endomorphisme à une seule dimension dont peuvent être déduites des séquences d'orientations, sur la base des valeurs de δ_n et de U_n , calculées en utilisant les résultats des calculs *ab initio* de [22] et reportées au tableau I.2 du chapitre précédent. A la figure II.2, tous les couples (L_n, l_n) sont représentés par des points dans le plan des variables (L_n, l_n) , c'est-à-dire l'espace des phases de l'application à deux variables. On remarque immédiatement que ces points sont alignés suivant une direction particulière, ce qui justifie le fait que l'on se ramène à une application à une variable.

On prend alors comme seule variable caractéristique la déformation relative δ_n comme définie au chapitre précédent, et l'on considère que les δ_n , $n \in \mathbb{N}$, forment une **suite récurrente** définie par la relation de récurrence $\delta_{n+1} = f(\delta_n)$.

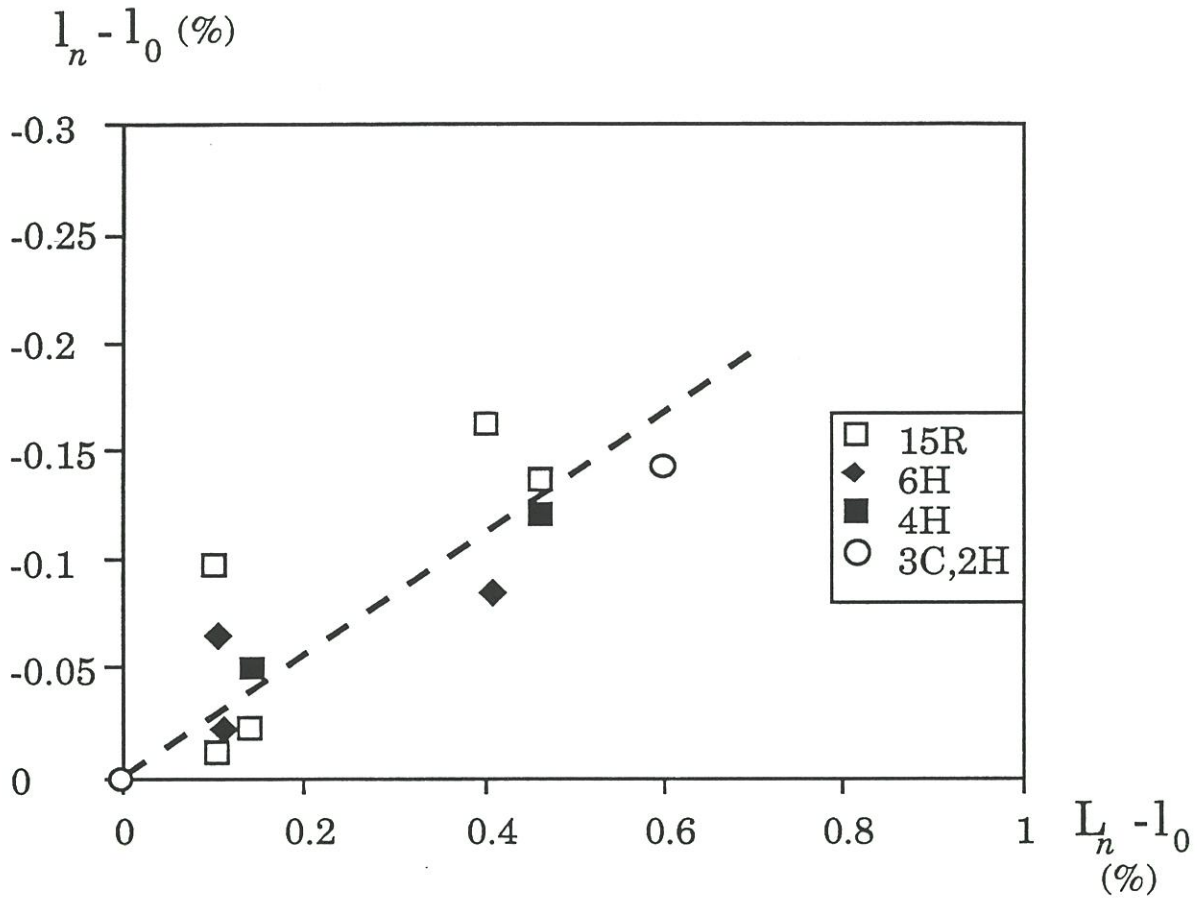


Figure II.2 : Représentation des couches des polytypes en tant que points dans l'espace des phases (L_n, l_n).

A la figure II.3, on a porté δ_{n+1} en fonction de δ_n : c'est une **application de premier retour**. Bien entendu, comme il n'y a que peu de points, on peut seulement "deviner" une forme approximative de f . Les divers polytypes sont obtenus dans des conditions différentes (paramètre de maille \mathbf{a} par exemple), donc en fait pour des f différentes ; cependant, les polytypes 4H, 15R et 6H sont très proches (15R est presque la "somme" de 4H et 6H). On a tracé à la figure II.3 une allure supposée de la fonction f .

Le trait essentiel est qu'elle comporte une **discontinuité** pour $\delta_n = \delta^*$, en relation avec le changement d'orientation de la bicouche n . En effet, le choix entre les deux orientations peut être lié au critère énergétique évoqué dans le paragraphe précédent : il peut donc apparaître une valeur critique δ^* de δ_n au-delà de laquelle $E_{n,\mathbf{h}} < E_{n,\mathbf{k}}$, comme schématisé à la figure II.4. On retrouve donc la notion de bipartition de l'ensemble des valeurs prises par la variable selon les orientations possibles. Il se trouve ici que les orientations \mathbf{k} correspondent à un faible δ , et que les orientations \mathbf{h} correspondent à un δ plus fort : de cette façon, l'orientation U_n n'intervient pas de façon explicite, mais de façon **implicite**, par la présence de la discontinuité de la fonction f .

Les points expérimentaux de la figure II.3 peuvent être rassemblés en 4 groupes, nommés A, B, C et D, que l'on distingue sur le critère des orientations U_n et U_{n+1} . Ces groupes correspondent à des groupes de valeurs différentes de δ_n . L'équivalence entre la notation {A, B, C, D} et les séquences $(U_n U_{n+1})$ a été proposée par M. O'Keefe pour expliquer les résultats de RMN [28].

Il est à noter que l'ordre des séquences $U_n U_{n+1}$ semble être exactement l'ordre des nombres binaires, avec 1 à la place de \mathbf{h} et 0 à la place de \mathbf{k} . On le voit à l'ordre 1 :

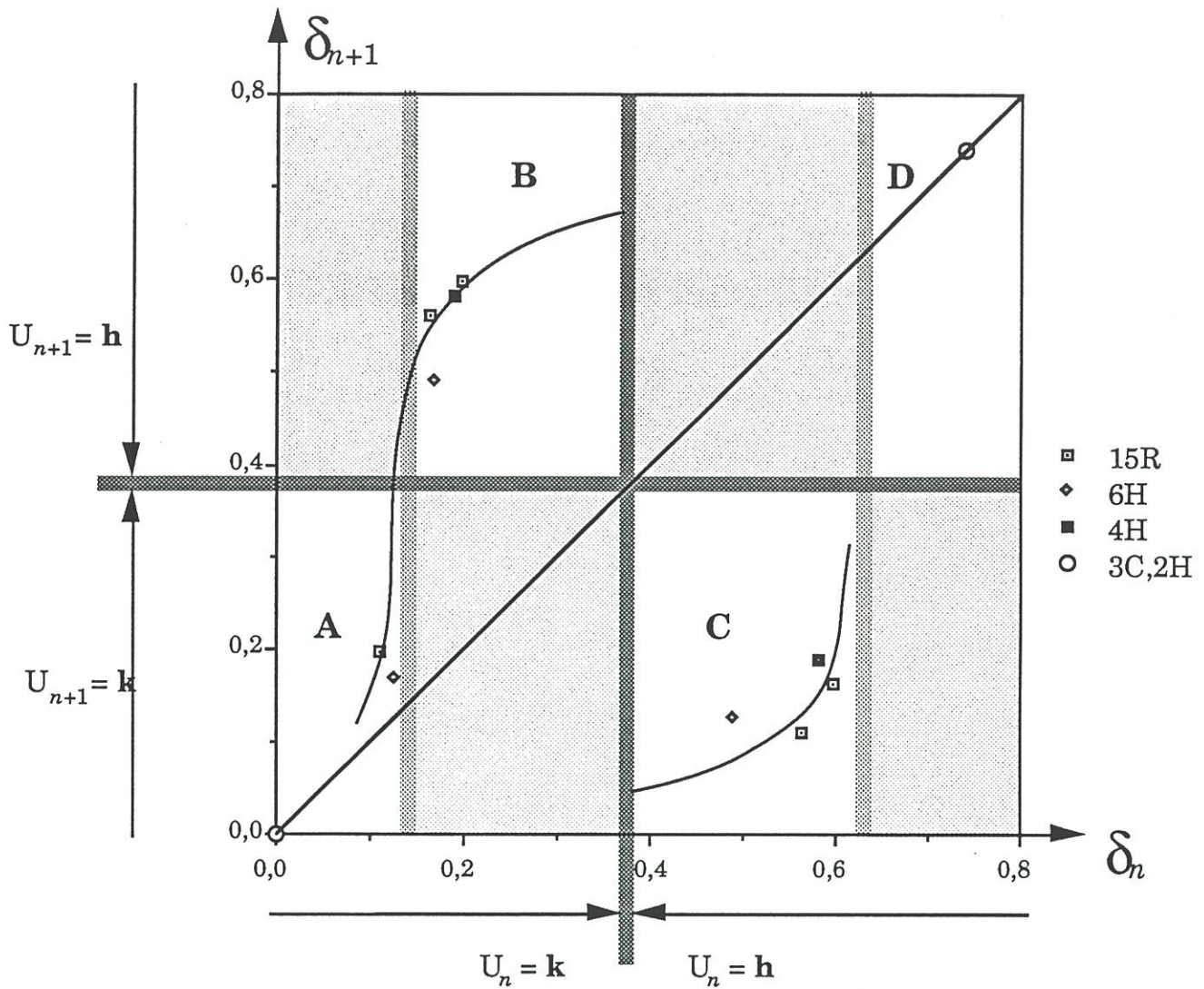


Figure II.3 : Application de premier retour des déformations.

La courbe discontinue représente

une allure générale possible de la fonction $\delta_{n+1} = f(\delta_n)$

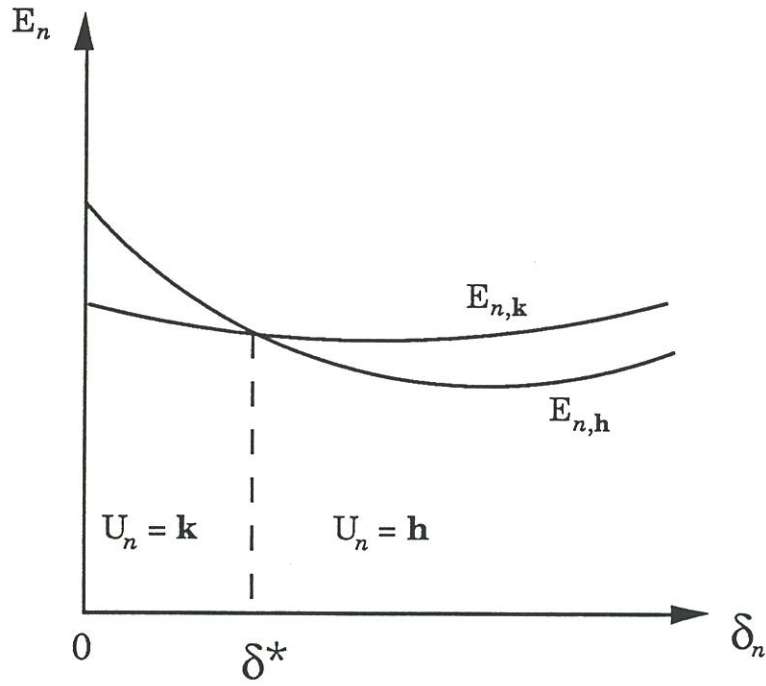


Figure II.4 : Choix de l'orientation U_n en fonction de δ_n .

Unités arbitraires.

$$\mathbf{k}k < \mathbf{k}h < \mathbf{h}k < \mathbf{h}h$$

peut se lire :

$$00 < 01 < 10 < 11.$$

L'intervalle $]\delta_{\min}, \delta_{\max}[$ des déformations expérimentales peut être, quoique moins nettement, subdivisé une nouvelle fois en regardant l'orientation U_{n+2} : chacun des 4 groupes est divisé en deux sous-groupes, un à δ_n relativement plus important correspondant à $U_{n+2} = \mathbf{h}$ et l'autre à $U_{n+2} = \mathbf{k}$, comme indiqué à la figure II.5, en accord avec le fait que les sites A du polytype 3C ($\mathbf{k}k\mathbf{k}$) sont assez nettement différenciés des sites A du 6H ou du 15R ($\mathbf{k}k\mathbf{h}$). Il est aventureux de reconnaître des subdivisions supplémentaires avec les données dont on dispose ; toutefois, la **relation d'ordre** qui apparaît entre les séquences, si elle est valide pour des longueurs de séquences quelconques, implique forcément que f soit une fonction discontinue en un seul point, et strictement croissante sur les intervalles où elle est continue, autrement dit, une fonction en **dent de scie**. Une démonstration complète sera donnée au chapitre suivant.

Il a été essayé de prendre une expression analytique d'un endomorphisme semblable de $[0,1]$ dans lui-même et d'étudier le comportement de la suite $\delta_{n+1} = f_\lambda(\delta_n)$ en introduisant un paramètre λ modifiant le tracé. La figure II.6 montre un essai de f_λ pour plusieurs λ différents. Les **trajectoires périodiques** des valeurs de δ_n sont indiquées à chaque fois en utilisant la première diagonale du plan, d'équation $\delta_{n+1} = \delta_n$. Plus précisément, on relie par un segment vertical les points $(\delta_i; \delta_i)$ de la diagonale et $(\delta_i; \delta_{i+1})$, appartenant au graphe de f , pour matérialiser l'application de f sur δ_i , puis on relie par un segment horizontal les points $(\delta_i; \delta_{i+1})$ aux points $(\delta_{i+1}; \delta_{i+1})$ de la diagonale pour indiquer le renvoi sur l'axe des abscisses de la valeur δ_{i+1} .

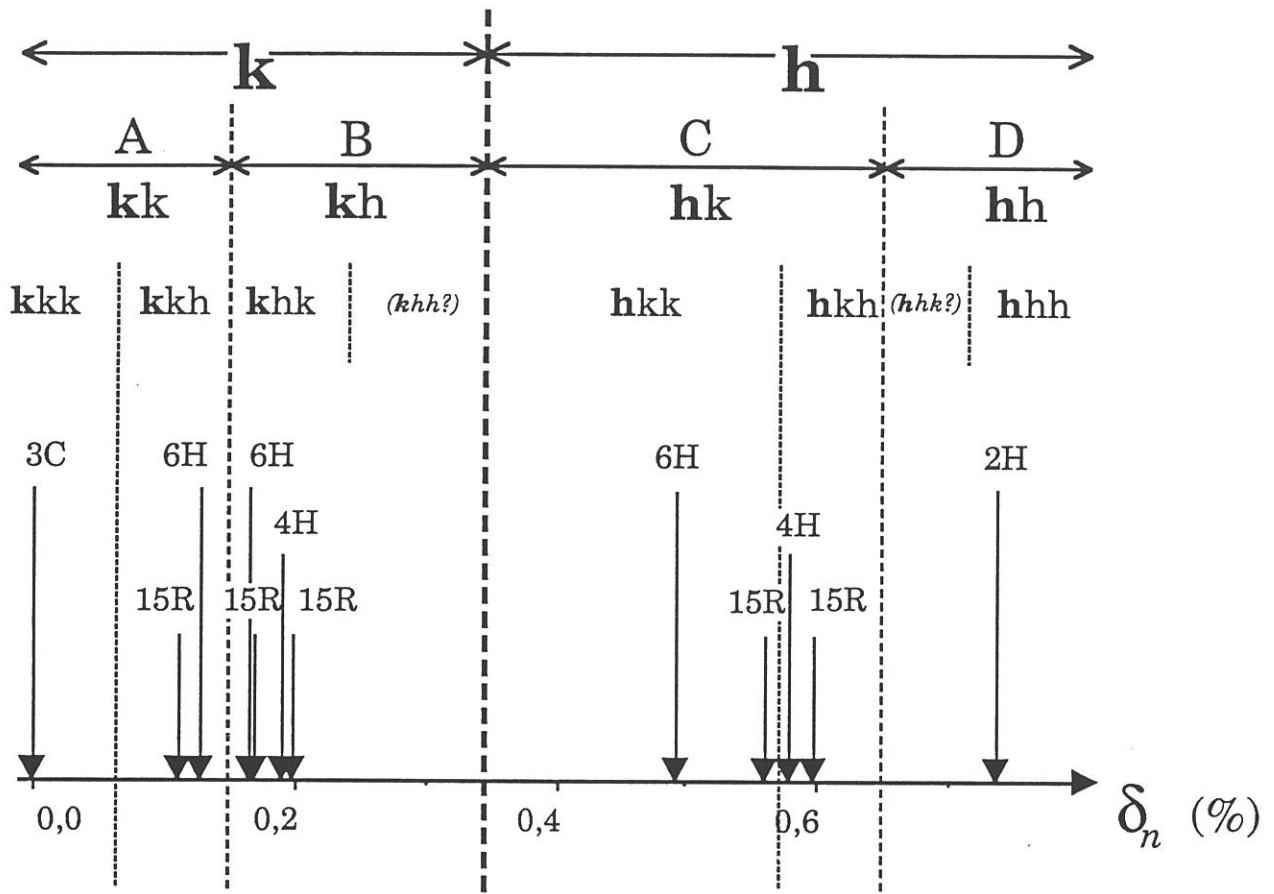


Figure II.5 : Répartition des différents types de sites selon δ_n .

Bien que grossièrement ajusté sur les quelques données expérimentales, le f_λ choisi présente, suivant les valeurs de λ :

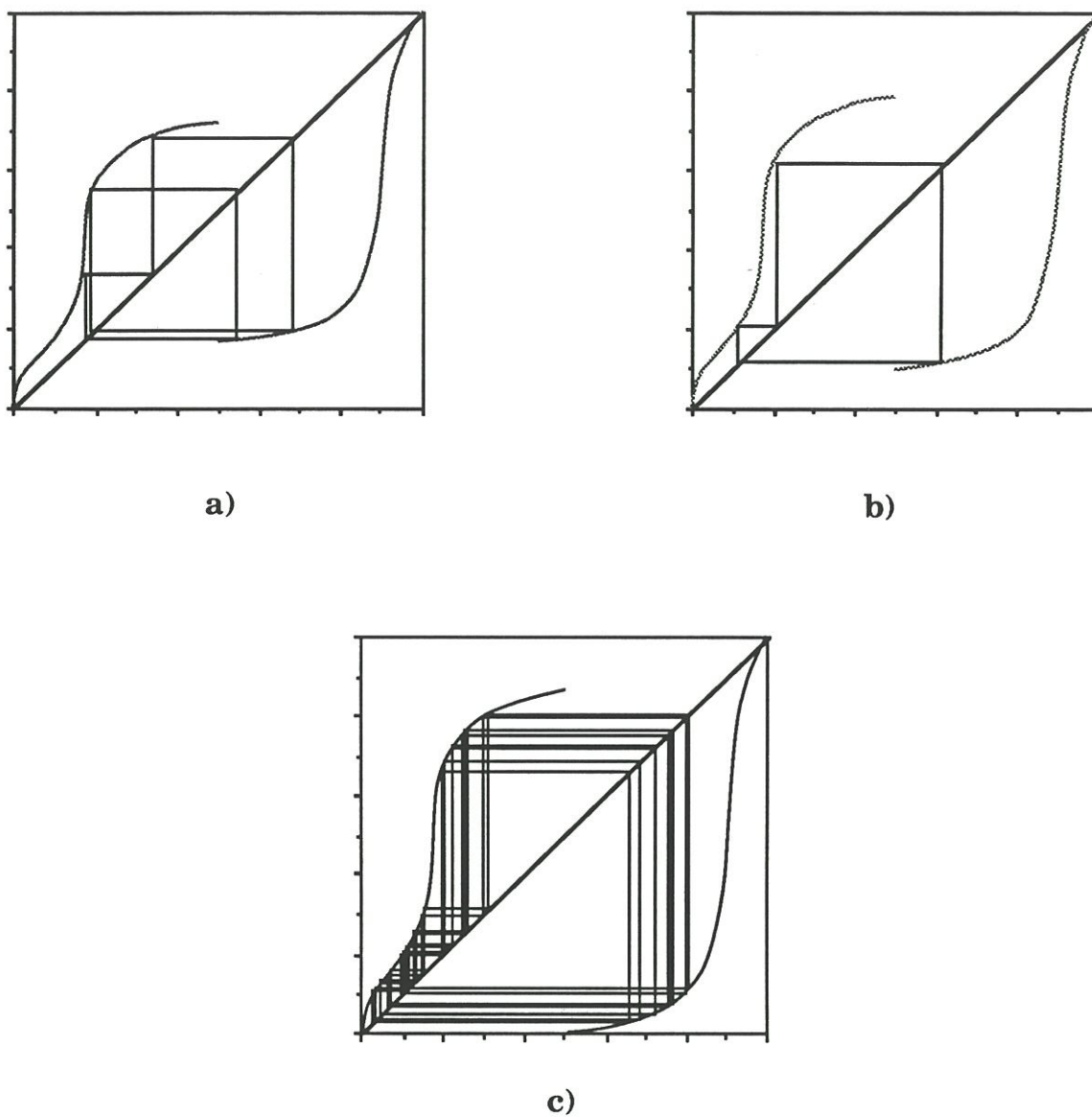
- des points fixes, à gauche et à droite de δ^* , correspondant à 3C et 2H.

- des cycles limites stables (c'est-à-dire conservés lorsqu'on modifie légèrement λ) correspondant à des polytypes périodiques existants, tels que 6H, 15R, etc...

- des cycles limites de grande période, proches, dans leurs séquences d'orientations, de polytypes de grande maille élémentaire.

- des comportements chaotiques correspondant pour l'essentiel à des enchaînements erratiques de **hkk** et de **hk** (autrement dit de 3 et de 2 dans la notation de Zhdanov [4]), correspondant aux polytypes désordonnés observés en HRTEM [10-14]. Les comportements chaotiques ne semblent pas rares dans ce modèle.

Le modèle étudié, quoique minimal et très approximatif, reproduit la **richesse** du polytypisme du SiC : polytypes 3C et 2H, nombreux polytypes périodiques de petite ou grande période, polytypes désordonnés. La spécificité de la modélisation dynamique utilisée est de pouvoir rendre compte de la possibilité de l'apparition de polytypes désordonnés pendant la croissance du SiC, en tenant compte des mêmes bases physiques (interactions locales entre bicouches) que celles qui ont été utilisées pour rendre compte de l'existence de polytypes ordonnés. Il ne doit pas être perdu de vue que ce modèle n'implique rien au point de vue de la stabilité thermodynamique des structures, il ne fait que rendre compte de leur génération.



**Figure II.6 : Reproduction des cycles de période 5 (15R) et 3 (6H)
par
la répétition d'un endomorphisme f_λ avec différents λ .**

λ mesure la largeur de l'écart vertical entre les deux branches du graphe.

a) Cycle limite stable de période 5.

b) Cycle limite stable de période 3.

c) Régime aperiodique.

Conclusion

Grâce à l'étude des **interactions énergétiques locales** entre couches et des **déformations** des tétraèdres de coordination des atomes qui en découlent, et avec certaines approximations, l'existence d'une **loi de récurrence** reliant les orientations et les déformations de bicouches voisines est dégagée, sous forme d'itérations d'un endomorphisme réel à deux dimensions. Par manque de données sur les déformations des polytypes, une **simplification** à une dimension de cette loi est utilisée, à partir de l'hypothèse d'un **équilibre thermodynamique local** ne concernant que la bicouche en formation. La détermination phénoménologique est effectuée en reconstituant une **application de premier retour** entre la **déformation relative** de la bicouche nouvelle et celle de la bicouche précédente. Une **relation** simple entre les **séquences** de polytypes et les **déformations** relatives vient confirmer l'allure "**en dent de scie**" de l'application. Celle-ci permet, sans simulations de dynamique moléculaire, de **reproduire** qualitativement la **richesse du polytypisme** du carbure de silicium ; en particulier, il est rendu compte de l'apparition de **polytypes désordonnés** lors de la croissance de ce matériau. Une **étude mathématique** plus poussée des itérations des endomorphismes en dent de scie, c'est-à-dire similaires à la fonction déterminée phénoménologiquement, est cependant nécessaire pour établir plus précisément des résultats sur la **stabilité** (au sens dynamique) de tel ou tel polytype, et sur l'**abondance relative** des polytypes **désordonnés** : c'est le but du troisième chapitre.

Chapitre trois :

**ETUDE DES PROPRIETES DYNAMIQUES
DU MODELE ITERATIF POUR LA
CROISSANCE DE POLYTYPES DU SiC.**

N. B. :

Ce chapitre fait l'objet d'une publication soumise à *International Journal
of Bifurcation and Chaos*, sous le titre :

"Iterations of the Sawtooth Map as a Dynamical Model for CVD/CVI SiC
Polytype Growth", par G. L. VIGNOLES.

III ETUDE DES PROPRIETES DYNAMIQUES DU MODELE ITERATIF POUR LA CROISSANCE DE POLYTYPES DU SiC.

Introduction

L'étude du **polytypisme** du carbure de silicium en conditions éloignées de l'équilibre a récemment mené à formuler une **modélisation dynamique** basée sur l'**itération** de l'**endomorphisme en dent de scie** [40]. Il est proposé ici d'effectuer une étude théorique un peu plus approfondie des propriétés de ce système dynamique.

A partir de données expérimentales sur les déformations de couches biatomiques du carbure de silicium et leur relation avec les orientations relatives de ces bicouches, on a déterminé l'existence d'une **relation** entre les déformations δ_n , associées à une bicouche n , et celles associées à la bicouche $n+1$, sous la forme d'une **fonction** f telle que $\delta_{n+1} = f(\delta_n)$, dont le graphe est esquissé à la figure II.2. C'est une application d'un intervalle de \mathbb{R} (celui des valeurs que peuvent prendre les déformations) dans lui-même, autrement dit un **endomorphisme** de cet intervalle. Son allure est caractéristique : il existe une **valeur critique** δ^* de l'intervalle telle que l'endomorphisme est **continu** et **croissant** dans chacun des deux sous-intervalles définis par δ^* . La discontinuité au point δ^* lui donne une allure de "dent de scie", d'où le nom par lequel on le désigne. Les deux sous-intervalles correspondent à une orientation relative différente des bicouches de SiC, et l'itération de cet endomorphisme génère des **suites d'orientations**, liées à la position de la variable δ vis-à-vis de δ^* . Ces suites peuvent être, suivant l'allure particulière du graphe de l'applica-

tion, **convergentes**, **périodiques**, ou bien **chaotiques**, ce qui rend compte qualitativement de la diversité du polytypisme du SiC.

Il est d'un intérêt tout particulier de bien **caractériser** ces suites d'orientations, de les **classifier**, de les **comparer** avec les suites effectivement rencontrées dans les polytypes du SiC ou bien d'autres cristaux similaires, de les relier à des **paramètres** de contrôle, mais aussi de caractériser la présence d'un **seuil vers le chaos**, et donc de rendre compte de l'existence de **polytypes chaotiques** de diverses apparences. Ceci ne peut être fait que par une compréhension plus approfondie du modèle mathématique employé.

Dans ce but, on effectuera en premier lieu une étude sur une "famille modèle" d'endomorphismes en dent de scie, menant à **répertorier** de façon systématique les différents comportements possibles obtenus en faisant varier l'allure du graphe de la fonction. Ensuite, on cherchera à dégager les **propriétés combinatoires** de cette famille et à montrer dans quelle mesure elles sont communes à tous les endomorphismes en dent de scie, grâce à l'étude de l'**algèbre des itinéraires**, ou, ce qui revient au même, des séquences d'orientations. Ceci permettra de comprendre comment les différentes **suites périodiques** et **apériodiques** apparaissent par une variation des paramètres.

III.1. Etude d'une famille modèle d'endomorphismes en dent de scie.

1.1. Définition de la famille modèle.

Par commodité, et sans perte de généralité, on étudiera un exemple de famille de fonctions dont l'expression mathématique est particulièrement simple, calquée sur celle de la **fonction logistique** [41], qui a beaucoup servi aux premiers travaux sur le comportement dynamique

des endomorphismes unimodaux (c'est-à-dire présentant un maximum unique). Cette fonction a la propriété de n'avoir, lorsqu'on l'itère, qu'un seul régime permanent non-trivial (*i.e.* non-dégénéré - dans ce cas, non-stationnaire) à la fois [42]. De plus, il a été montré que la famille à un paramètre suivante de la fonction logistique :

$$f_\lambda : [0;1] \rightarrow [0;1]$$

$$x \mapsto 4\lambda x(1-x)$$

permet de décrire tous les types de comportement possibles pour cette catégorie d'endomorphismes (les fonctions unimodales)[41,43,44]. Plus récemment, les fonctions unimodales discontinues ont été étudiées [45-47] : le présent travail s'en inspire largement, à cause des nombreuses similitudes entre ces familles. On prend donc la famille suivante :

$$f_{\lambda_1, \lambda_2} : [0;1] \rightarrow [0;1]$$

$$x \mapsto \begin{cases} 4\lambda_1 x(1-x) & \text{si } x \leq 0,5 \\ 1 - 4\lambda_2 x(1-x) & \text{si } x > 0,5 \end{cases}, \lambda_1 \text{ et } \lambda_2 \in [0;1]$$

Comme la fonction f_{λ_1, λ_2} dépend de deux paramètres λ_1 et λ_2 , on dit qu'elle définit une **famille à deux paramètres** d'endomorphismes de $[0;1]$. Le tracé du graphe de l'endomorphisme est constitué de deux portions de paraboles de concavités opposées, comme indiqué à la figure III.1. Les paramètres λ_1 et λ_2 règlent la hauteur des deux portions de façon indépendante et symétrique.

Les fonctions f_{λ_1, λ_2} permettent, à partir d'une valeur initiale x_0 , de générer une suite de valeurs $x_1 = f(x_0)$, $x_2 = f(x_1)$, $x_3 = f(x_2)$, ..., $x_{n+1} = f(x_n)$: L'ensemble $\{x_0, x_1, x_2, \dots, x_n, \dots\}$ est la **trajectoire** du point x_0 sous l'action de la fonction f .

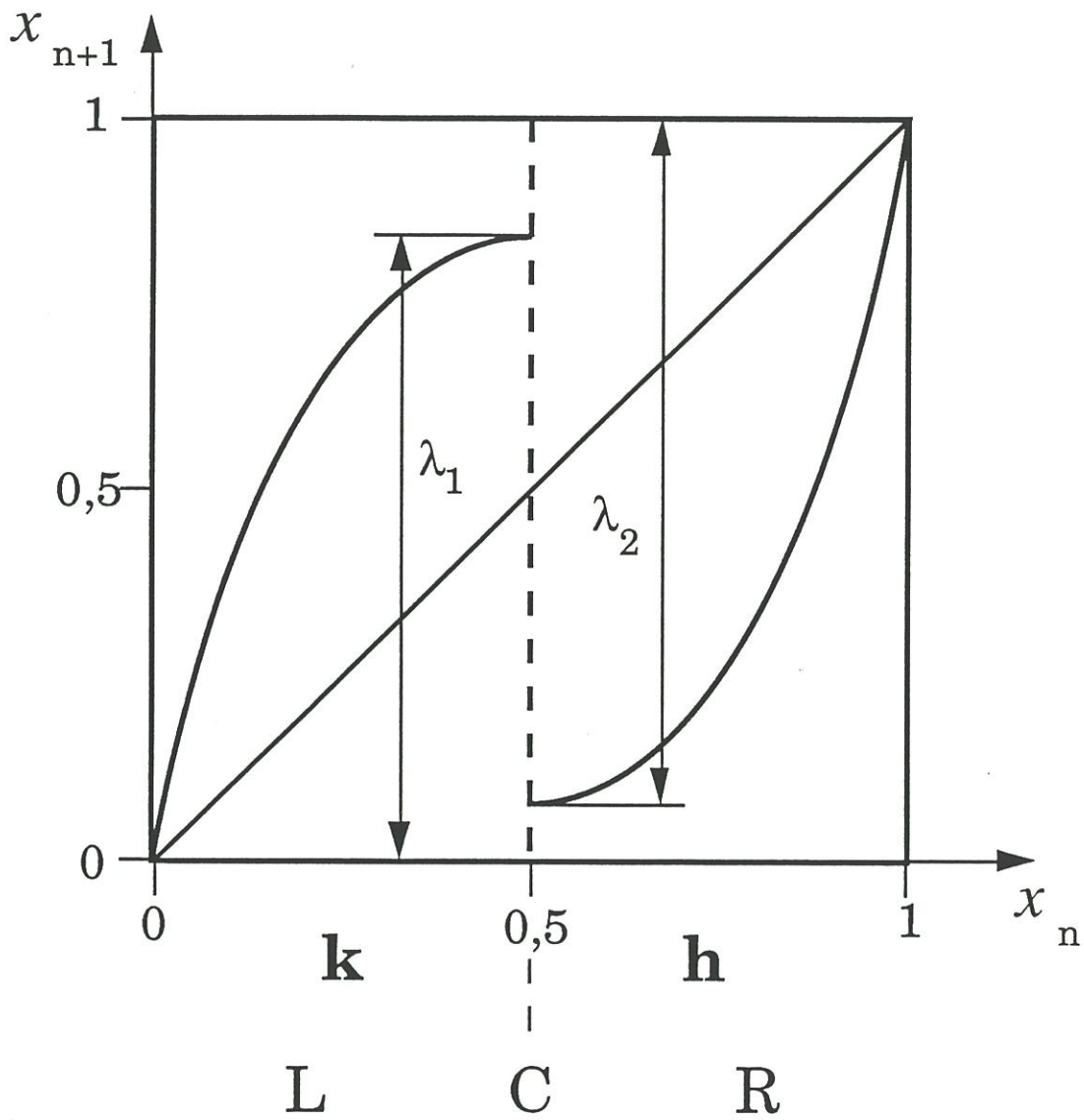


Figure III.1 : Graphe de la famille modèle de fonctions

en dent de scie.

L'itération de f constitue un **système dynamique**, c'est-à-dire un système où l'on suit l'évolution d'une variable au cours du temps. Ici, le rôle du temps est joué par l'indice n de la suite : c'est un système dynamique **discret**.

1.2. Discussion du diagramme de bifurcations à deux paramètres.

1.2.1. Régimes permanents d'un système dynamique.

Il est ici beaucoup plus important de s'intéresser aux comportements du système dynamique en **régime permanent** plutôt que transitoire, puisque le phénomène physique que l'on désire modéliser est la croissance cristalline bicouche par bicouche, éventuellement sur un grand nombre de bicouches.

Qualitativement, les divers types de régimes permanents sont les suivants :

—Régime **stationnaire** : x_n converge vers une valeur limite finie x_∞ .

—Régime **oscillatoire périodique** : x_n finit par prendre successivement un jeu fini de p valeurs, et l'on a $x_{n+p} = x_n$. Dans ces deux premiers cas, la trajectoire associée à un réel x_0 contient un nombre fini de points.

—Régime **oscillatoire apériodique** : x_n ne converge pas, et ne prend pas un comportement périodique, ou bien si l'on veut, un comportement périodique de période infinie.

1.2.2. Simulation informatique.

Il est possible, par un programme informatique simple, de déterminer la nature du régime permanent des fonctions f_{λ_1, λ_2} pour un nombre important, mais fini, de couples de paramètres (λ_1, λ_2) . Pour chaque couple de paramètres, on effectue un nombre assez grand d'itérations initiales, ensuite, on compare les valeurs de x_n avec les suivantes : s'il existe un nombre p (inférieur à une limite p_{\max} donnée pour des raisons de temps de calcul) tel que $x_{n+p} = x_n$, alors on a un comportement périodique ; si $p = 1$, alors le comportement est stationnaire ; sinon, le comportement est soit périodique de période $p > p_{\max}$, soit il est apériodique. En se plaçant dans un plan (λ_1, λ_2) discrétisé, et en associant à chaque pixel une couleur différente pour chaque période obtenue, on obtient une approximation du **diagramme de bifurcation**, comme indiqué à la figure III.2a. A la vue de cette figure, quelques remarques immédiates peuvent être faites.

En premier lieu, le diagramme est **symétrique** vis-à-vis de la diagonale d'équation $\lambda_1 = \lambda_2$, ce qui semble normal, vu le tracé symétrique du graphe de f et le rôle symétrique des deux paramètres. Ensuite, on constate qu'il est composé de deux parties : l'une, pour $\lambda_1 < 0,5$ ou $\lambda_2 < 0,5$, où l'on a un régime stationnaire, et l'autre, pour $\lambda_1 \geq 0,5$ et $\lambda_2 \geq 0,5$, où l'on a une grande variété de régimes périodiques et apériodiques, mêlés de façon complexe.

1.2.3. Régimes stationnaires.

Les régimes stationnaires s'expliquent facilement par le fait que, si l'un des deux paramètres est inférieur à 0,5, la courbe de f présente au moins une intersection avec la diagonale d'équation $x_{n+1} = x_n$ où la dérivée f' est inférieure à 1, ce qui transforme ce point en attracteur stable

du système dynamique : les itérés de x_n ont tendance à se rapprocher de ce point, comme indiqué à la figure III.3a. Si les deux paramètres sont inférieurs à 0,5, alors les deux régimes stationnaires coexistent : ils "attirent" à eux les trajectoires des points situés dans leur sous-intervalle respectif de $[0;1]$.

1.2.4. Cascades directes et inverses.

La partie la plus intéressante est évidemment la plus complexe, celle qui se situe dans le carré $[0,5;1] \times [0,5;1]$, illustrée à la figure III.2b.

La zone périodique la plus grande est une zone symétrique en forme de **poisson**, c'est-à-dire composée d'une zone fuselée prolongée par deux bandes affectant la forme d'une queue de poisson. Cette zone correspond à un régime périodique de période 2, illustré à la figure 4b. De chaque côté de cette zone, se placent des zones de forme similaire de période 3, 4, 5, 6, etc... : ceci forme une **cascade directe** [46]. Entre chacune de ces zones se placent encore d'autres zones, de taille plus petite et de période plus grande, de façon qu'entre deux fuseaux vient toujours s'intercaler un autre, dont la période est la **somme** des périodes des fuseaux entre lesquels il s'intercale. Si l'on cherche à reconstruire le diagramme, on peut prendre ceci comme règle de construction :

• **Règle R1** : Entre deux fuseaux de période p et q , il existe un fuseau de période $(p+q)$.

En particulier, entre les deux régimes stationnaires (de période 1) pour $\{(\lambda_1, \lambda_2) \mid \lambda_1 < 0,5 \text{ et } \lambda_2 > 0,5\}$ et $\{(\lambda_1, \lambda_2) \mid \lambda_1 > 0,5 \text{ et } \lambda_2 < 0,5\}$, on trouve le fuseau de période $1+1 = 2$. Ensuite entre 1 et 2, on a le fuseau de période 3, etc... La figure III.4a illustre cette règle.

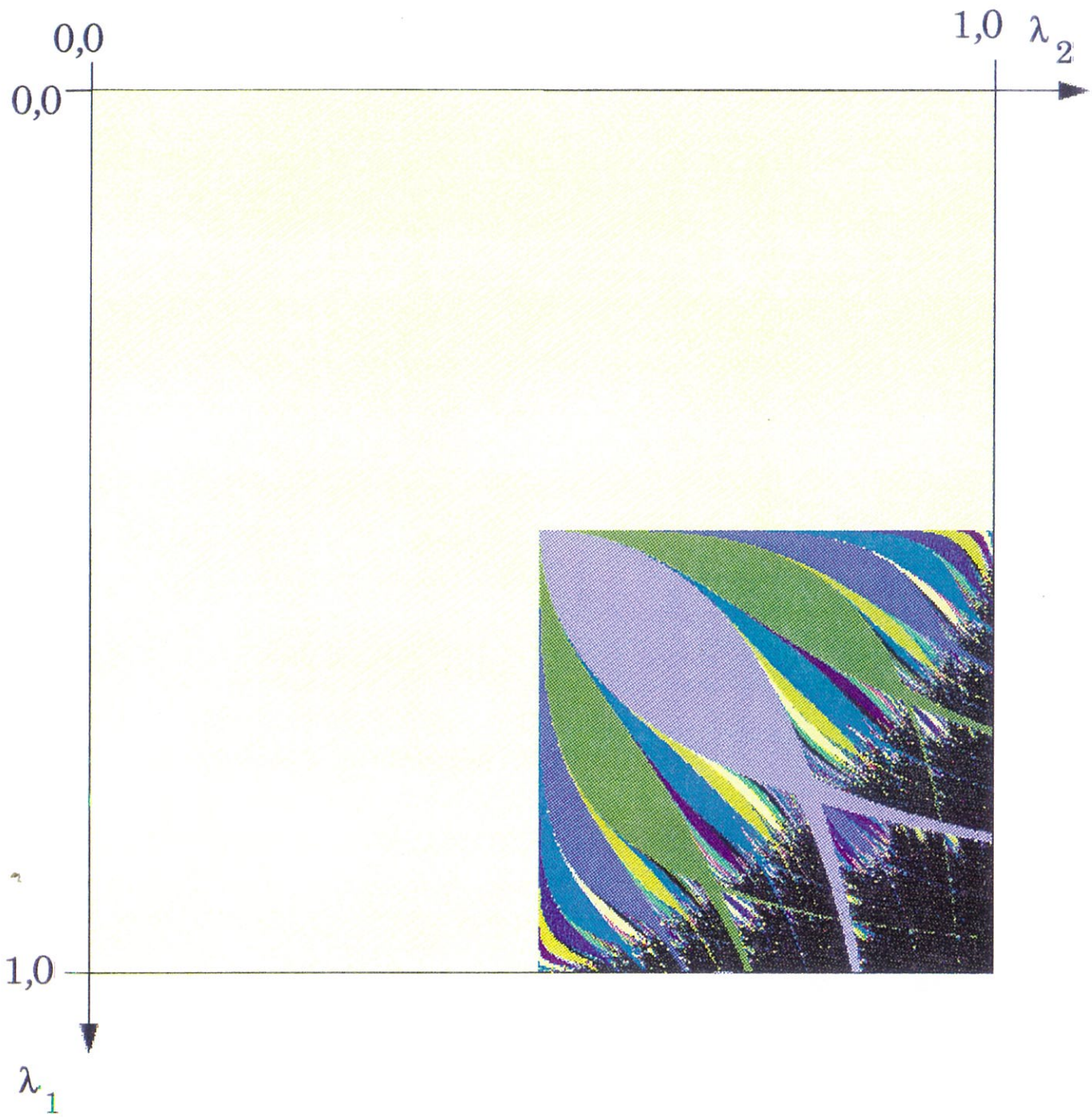


Figure III.2a : Diagramme de bifurcations à deux paramètres de la famille modèle d'endomorphismes en dent de scie.

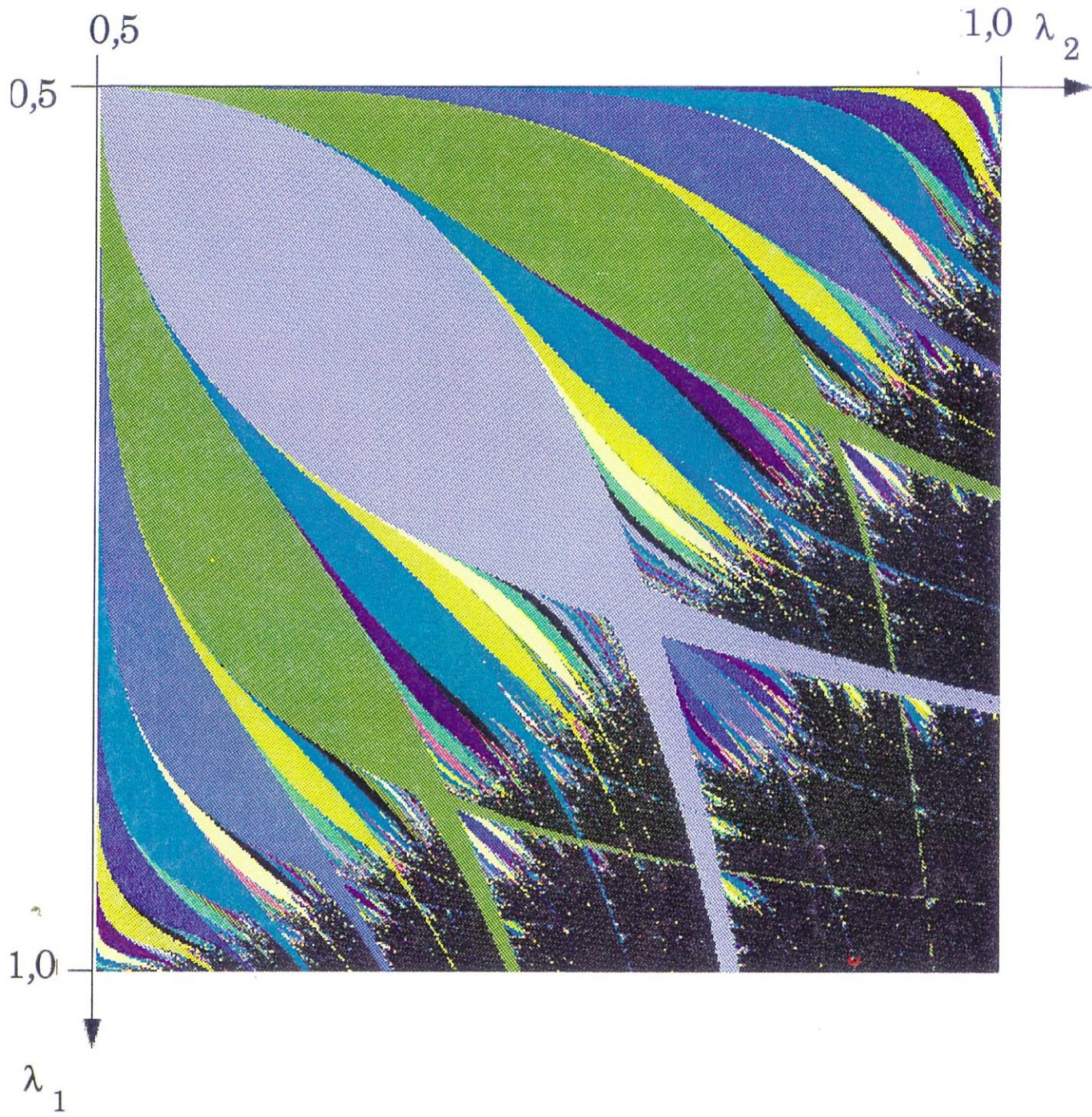


Figure III.2b:
Agrandissement de la figure III.2a.

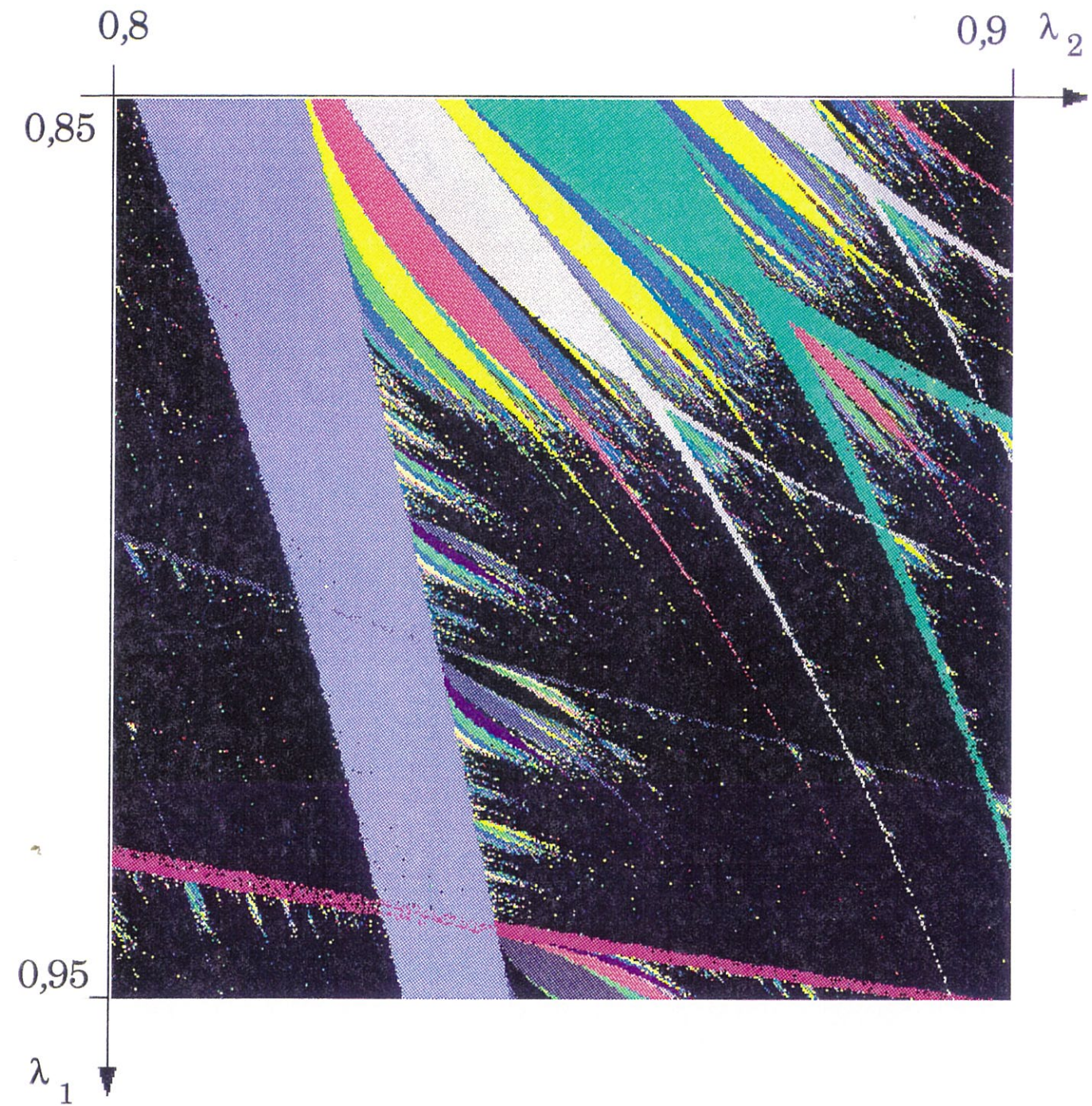


Figure III.2c :
Agrandissement de la figure III.2b.

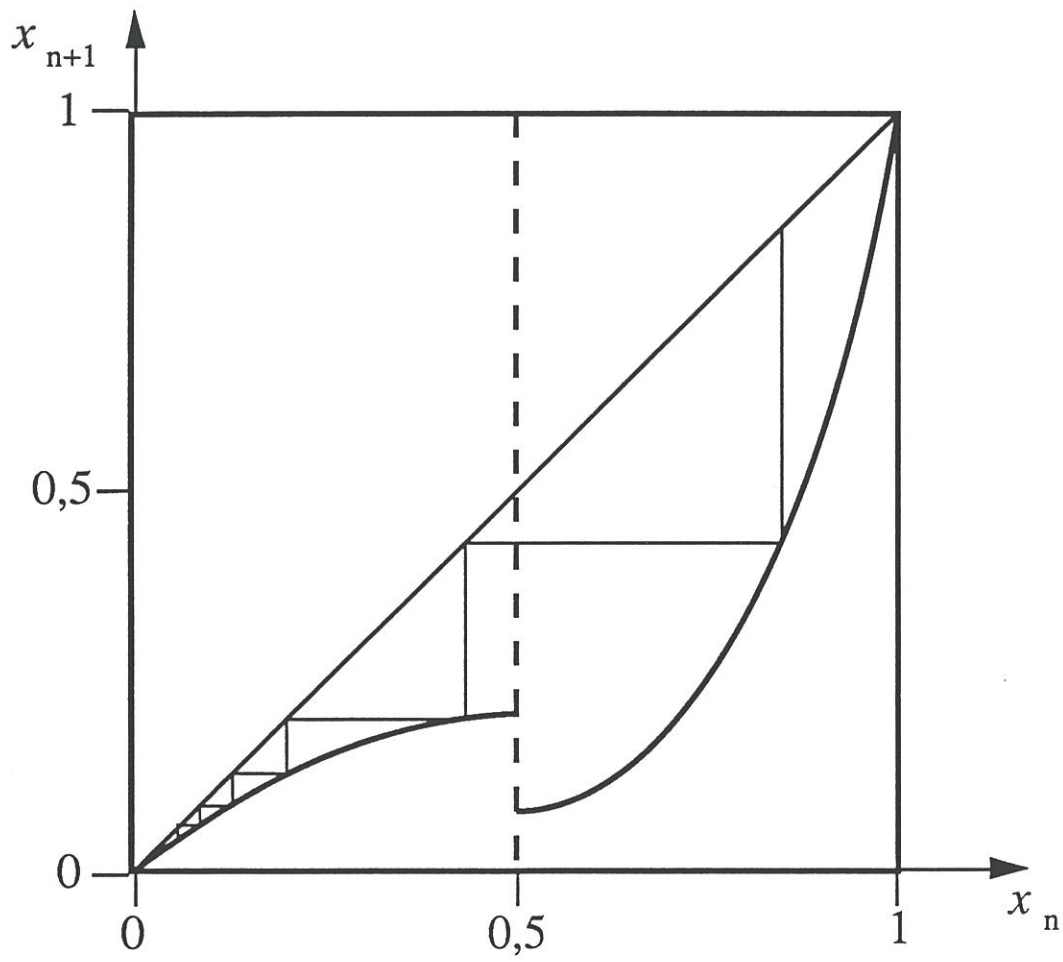


Figure III.3a : Régime stationnaire stable pour $\lambda_1 < 0,5$.

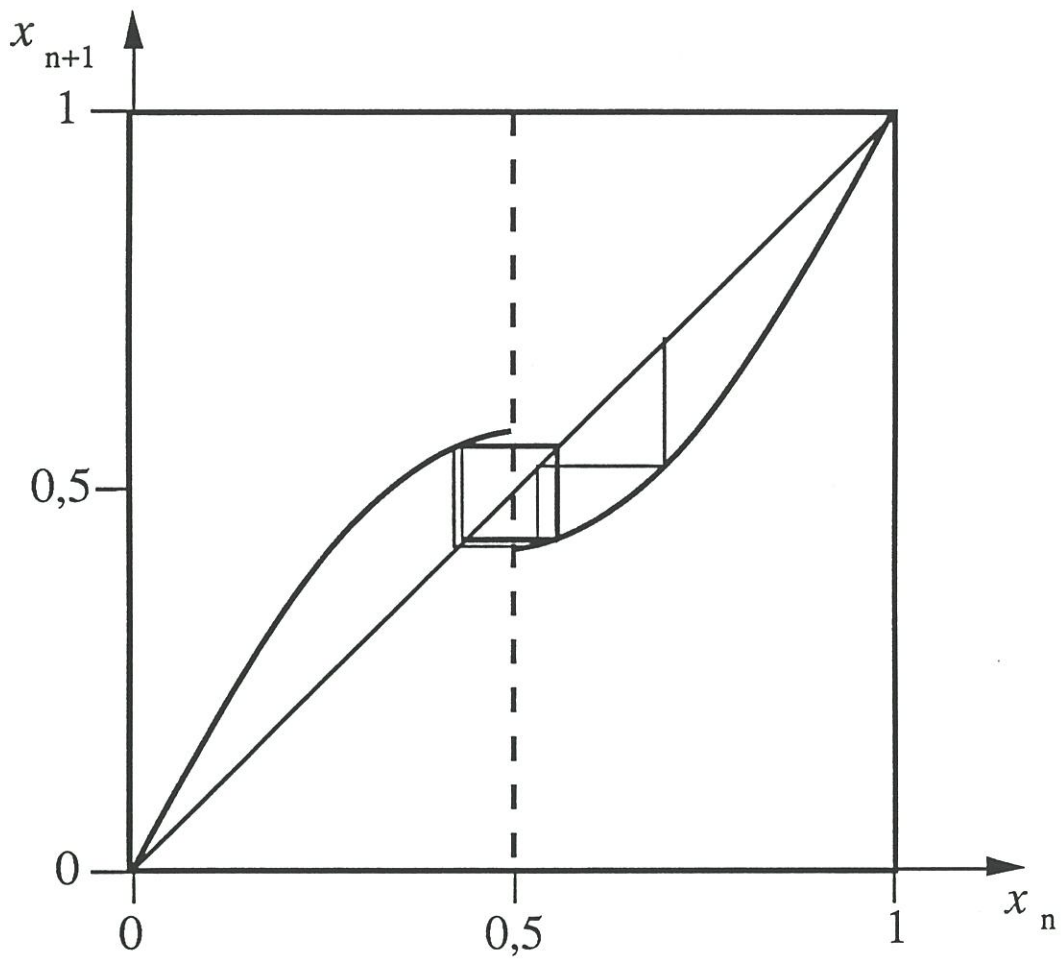


Figure II.3b : Régime périodique stable de période 2.

En regardant de plus près la disposition des poissons entre les poissons de périodes 2 et 5, on trouve l'enchaînement suivant : 2-...13-11-9-7-5, ce qui correspond à une **cascade inverse** [46]. La règle R1 mène donc à une intrication complexe et récursive de cascades directes et inverses : il y a toujours une cascade inverse entre deux cascades directes et inversement. Par conséquent, les deux côtés des fuseaux de n'importe quel poisson sont des lieux d'accumulation de cascades directes et inverses. La vue en deux dimensions donne une compréhension plus claire des résultats similaires observés sur le "gap map"* [46,47].

Tous les poissons construits par applications successives de R1 ont un nez commun. Par exemple, pour la cascade 2-3-4-5-etc..., le nez commun à tous ces poissons est en (0,5;0,5).

1.2.5. Cascade sous-harmonique.

Entre les deux nageoires de la queue de poisson de période 2, on trouve un poisson plus petit, de période 4, puis un autre encore, de période 8, etc.... Les poissons s'accumulent ainsi le long de la première diagonale, jusqu'à une valeur de $\lambda_1 (= \lambda_2)$ inférieure à 1, que l'on notera $\lambda^{(\infty)}$. Immédiatement au-delà, on a une région dont la périodicité n'est plus décelable. On retrouve exactement la **cascade sous-harmonique** décrite dans le cas de la fonction logistique [41,44,45]. La figure III.4b illustre ce phénomène. On peut même déterminer si le **taux de convergence**, le long de la diagonale principale, suit la règle d'invariance de Feigenbaum [48]. Cette règle est la suivante :

• Posons $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$ et faisons évoluer λ de 0 jusqu'à 1. La valeur de λ liée à l'apparition, par bifurcation, d'un cycle de période n sera notée $\lambda^{(n)}$.

* "gap map" : fonction logistique avec une discontinuité au sommet.

Pour des cycles de période paire $n = 2i$ de plus en plus grande, on observe que le rapport :

$$\frac{(\lambda^{(2(i+1))}) \cdot \lambda^{(2i)}}{(\lambda^{(2(i+1))}) \cdot \lambda^{(2(i+2))}}$$

tend vers une valeur constante δ , qui ne dépend pas du tracé exact de la fonction f , mais au contraire qui est commun à plusieurs familles d'endomorphismes. En d'autres mots, l'intervalle entre deux bifurcations successives a tendance à diminuer exponentiellement, et de façon **universelle**.

Dans notre cas, on trouve $\delta = 4,699\dots$, c'est-à-dire précisément la constante de Feigenbaum, obtenue pour la famille de fonctions logistiques [48]. La valeur $\lambda^{(\infty)}$ du point d'accumulation des cycles de période 2^n est en fait la même que pour les fonctions logistiques. Ce n'est pas très surprenant, vu que l'expression mathématique de notre exemple de fonctions en dent de scie est calquée sur celle de la fonction logistique. Par contre, le diagramme de bifurcation à une dimension de la famille en dent de scie pour $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$ est différent de celui de la famille logistique, ne serait-ce que par l'existence d'une discontinuité pour la fonction f .

Les petits poissons ne se trouvent pas seulement entre les nageoires de la queue d'un poisson plus grand, mais aussi à l'intersection de deux "queues" quelconques. Dans ce cas, la période du petit poisson est la somme des périodes des deux queues. Pour la construction du diagramme, on a donc une seconde règle, illustrée à la figure III.4c :

• Règle R2 : Derrière l'intersection de deux queues de période p et q , il existe un poisson de période $(p+q)$.

De plus, à cause de la première règle, d'autres poissons viennent s'intercaler, ce qui fait que l'on n'a pas un, mais une infinité de poissons à l'intersection de deux queues.

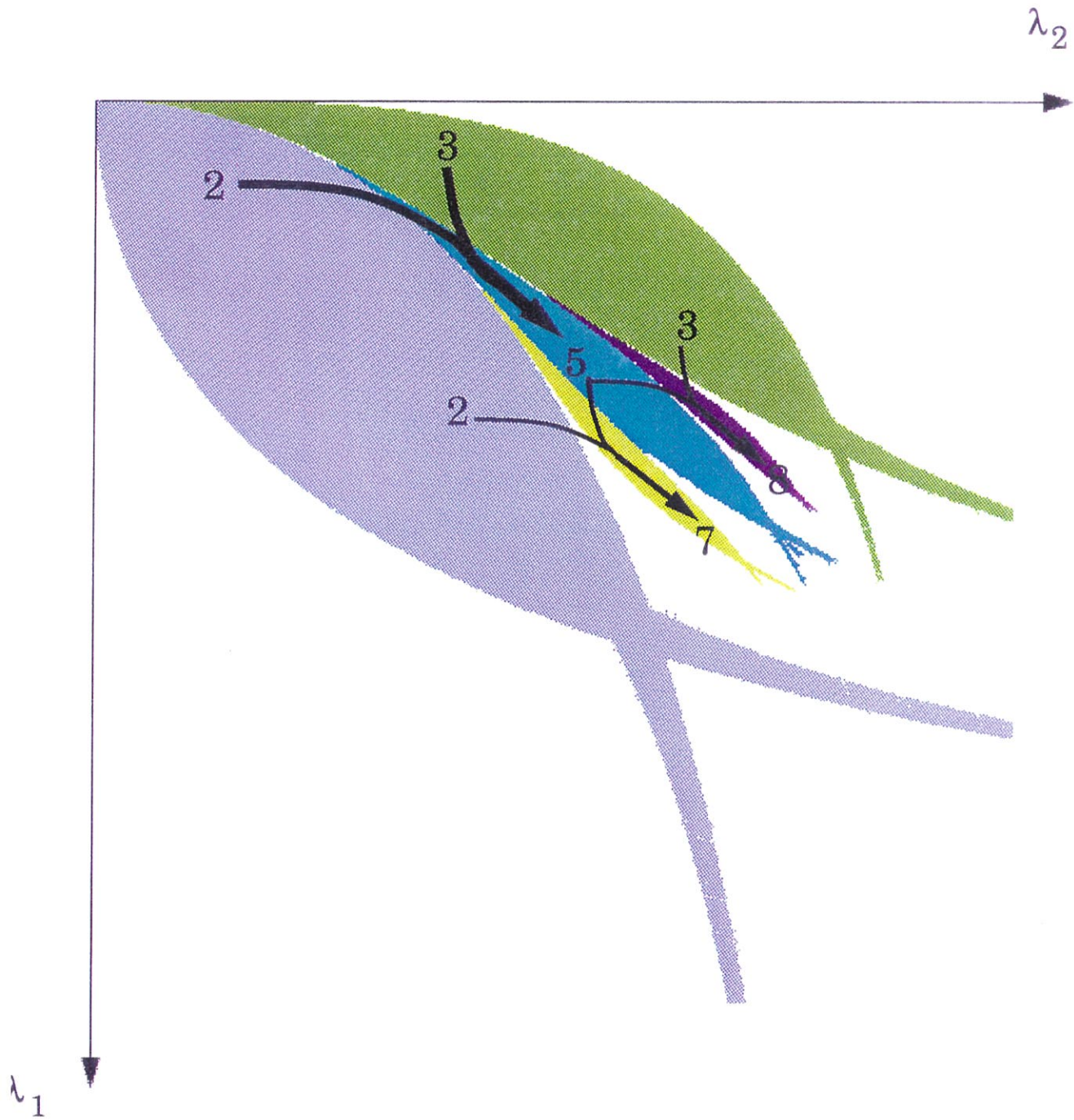


Figure III.4a :
Illustration de la règle R1 de "reproduction des poissons".

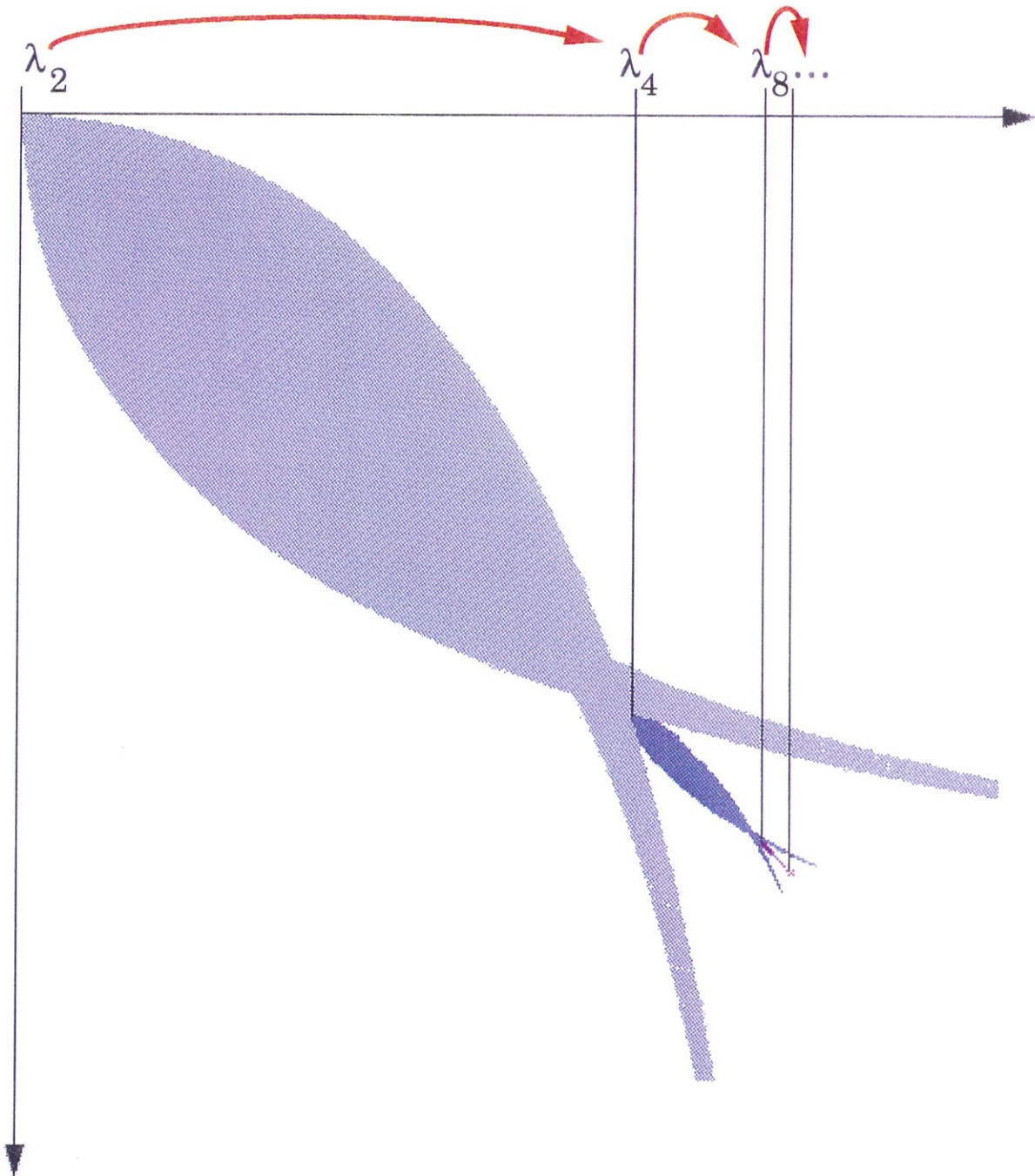


Figure III.4b:
Cascade sous-harmonique.

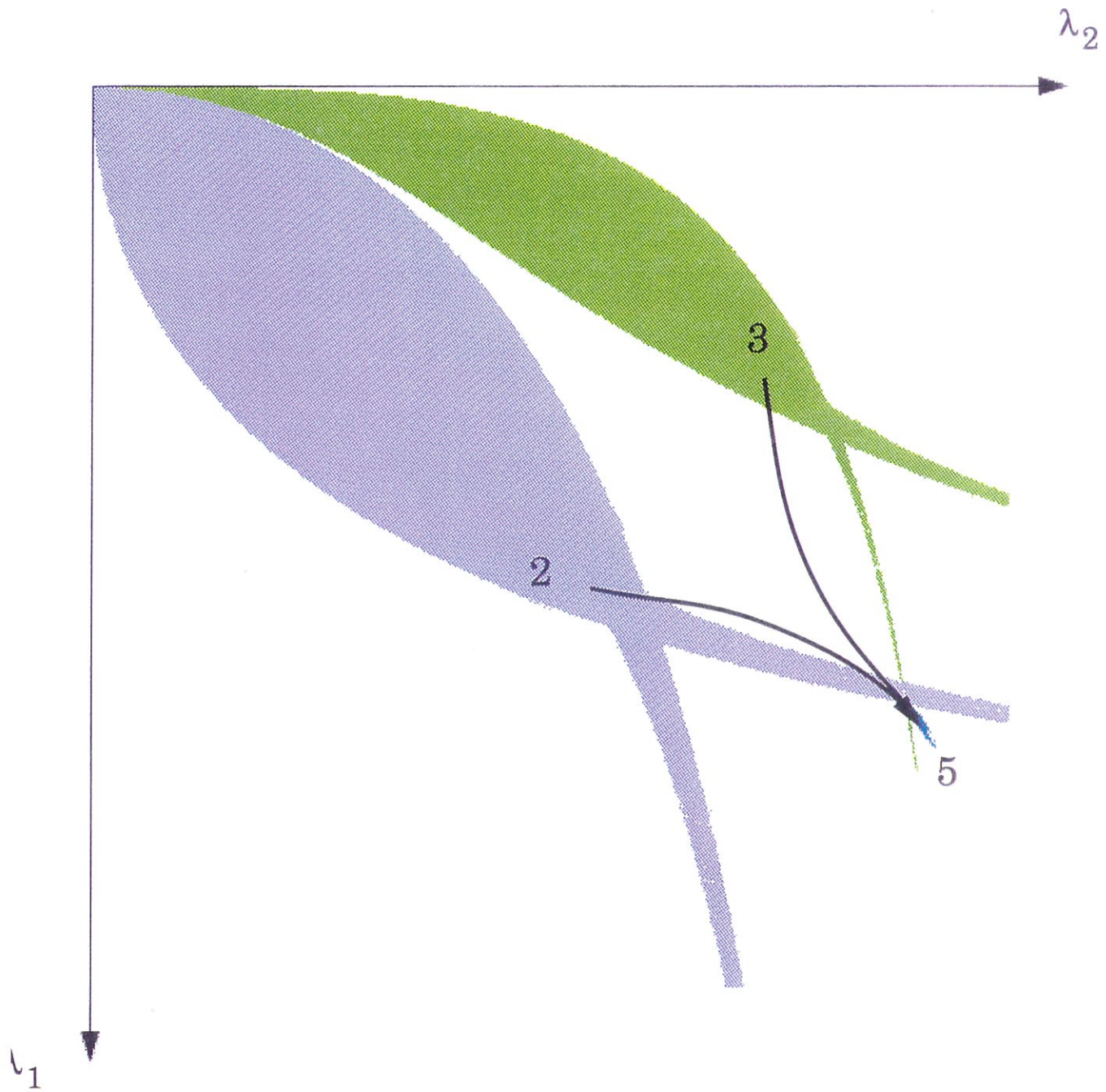


Figure III.4c :
Illustration de la règle R2 de reproduction des poissons.

Les figures III.4a et III.4c résument les deux "lois de reproduction des poissons" qui permettent de retracer le diagramme. La répétition à l'infini de ces intercalations donne au diagramme une structure d'**image fractale**, c'est-à-dire d'une image semblable à elle-même à toutes les échelles [49]. La figure III.2c montre un agrandissement d'une petite partie du diagramme : elle est très semblable à la figure III.2b dans son ensemble.

Le diagramme à deux paramètres est construit entièrement par application des deux lois R1 et R2 qui apparaissent clairement. En fait, la régularité de ce diagramme est souvent perdue lorsque l'on se ramène à un seul paramètre (ce qui revient à suivre les points d'une courbe quelconque du plan (λ_1, λ_2)). L'exploitation d'un diagramme de bifurcations à deux dimensions présente donc un avantage indéniable.

1.2.6. Coexistence de régimes périodiques stables.

Enfin, il est visible sur la figure III.2c que l'intersection de deux queues possède une structure complexe. Prenons l'exemple d'une intersection d'une bande de période 2 et d'une bande de période 3 : des points de période 3 se trouvent mélangés aux points de période 2. Les points de période 3 semblent former un ensemble fractal à l'intérieur de cette intersection. Par conséquent, puisque chaque queue est coupée par une infinité d'autres queues, elles sont toutes des ensembles fractals de dimension comprise entre 1 et 2. Ceci est en fait dû au choix d'une valeur initiale unique dans l'algorithme de calcul de l'image, alors que ces intersections de queues de poissons correspondent à la "**coexistence**" de plusieurs régimes périodiques stables différents. Un début de justification en sera fait plus loin.

1.2.7. Régimes chaotiques.

L'algorithme employé pour la caractérisation des régimes périodiques n'est pas convenable pour celle des régimes apériodiques ou chaotiques. Au lieu d'effectuer une détermination sur la périodicité, nous allons employer un critère basé sur la **sensibilité aux conditions initiales** (SCI) caractéristique de presque tous les régimes chaotiques [43]. Choisissons deux valeurs initiales distinctes x_0 et y_0 , qui peuvent être arbitrairement proches l'une de l'autre, et étudions leur trajectoires. Trois possibilités interviennent :

—Ou bien les trajectoires ont tendance à se confondre au cours de leur évolution :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} |y_n - x_n| = 0$$

—Ou bien elles ont tendance à s'écarter de plus en plus :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} |y_n - x_n| \text{ n'existe pas}$$

—Ou bien elles restent à distance égale :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} |y_n - x_n| = \text{constante} \neq 0$$

On a montré [44] que l'on peut développer la distance $|y_n - x_n|$ en une suite de termes dépendant exponentiellement de n :

$$|y_n - x_n| = |y_0 - x_0| \sum_i e^{\mu_i n}$$

où les μ_j sont les exposants caractéristiques ou exposants de Lyapunov. Il suffit qu'un seul des μ_j (le plus grand) soit positif pour que la distance entre x_n et y_n diverge avec n , donc pour que deux points, même initialement très proches, finissent par être séparés sous l'effet de l'itéra-

tion de f . C'est la sensibilité aux conditions initiales. Dans ce cas, tous les autres termes deviennent négligeables devant μ_1 pour n grand, et l'on a :

$$\mu_1 = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \cdot \ln \left(\frac{|y_n - x_n|}{|y_0 - x_0|} \right)$$

que l'on peut décomposer en :

$$\mu_1 = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \cdot \ln \prod_{i=0}^{n-1} \frac{|y_{i+1} - x_{i+1}|}{|y_i - x_i|}$$

En prenant y_n très proche de x_n , on passe des rapports de différences aux dérivées :

$$\mu_1 = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} \ln \left| \frac{df(x)}{dx} \right|_{x=x_i}$$

En se basant sur ce calcul, on peut déterminer, après un nombre raisonnable d'itérations, si μ_1 est positif ou non, et s'en servir comme critère de chaoticité. Le diagramme de la figure III.5 montre, en foncé, les points de l'espace (λ_1, λ_2) satisfaisant le critère de chaoticité. A peu de chose près, il correspond aux zones sombres du diagramme de la figure III.2b. Il présente très clairement un **contour fractal** dont on peut déterminer une mesure de la dimension. Voici une méthode particulièrement simple [50] :

- On associe à la partie carrée $[0,5;1] \times [0,5;1]$ du diagramme véritable un diagramme discret de N^2 pixels. On compte le nombre $C(N)$ de pixels du contour de la zone où $\mu_1 > 0$. On regroupe ensuite les pixels pour former des pixels plus grands (le même diagramme est alors découpé en n^2 pixels), et l'on compte de nouveau le nombre $C(n)$ de pixels dans lesquels passe le contour fractal. En faisant augmenter n de 1 à N , $C(n)$ augmente proportionnellement à n^α , où α serait égal à deux si l'objet formé des pixels du contour était une surface, et égal à 1 si c'était une ligne. Ici, α est compris entre 1 et 2 ; il vaut $1,63^*$, valeur nettement éloi

* Il est à remarquer que cette valeur est en fait égale à $\ln(4)/\ln(3)$, comme pour les "flocons de neige" de Von Koch [49].

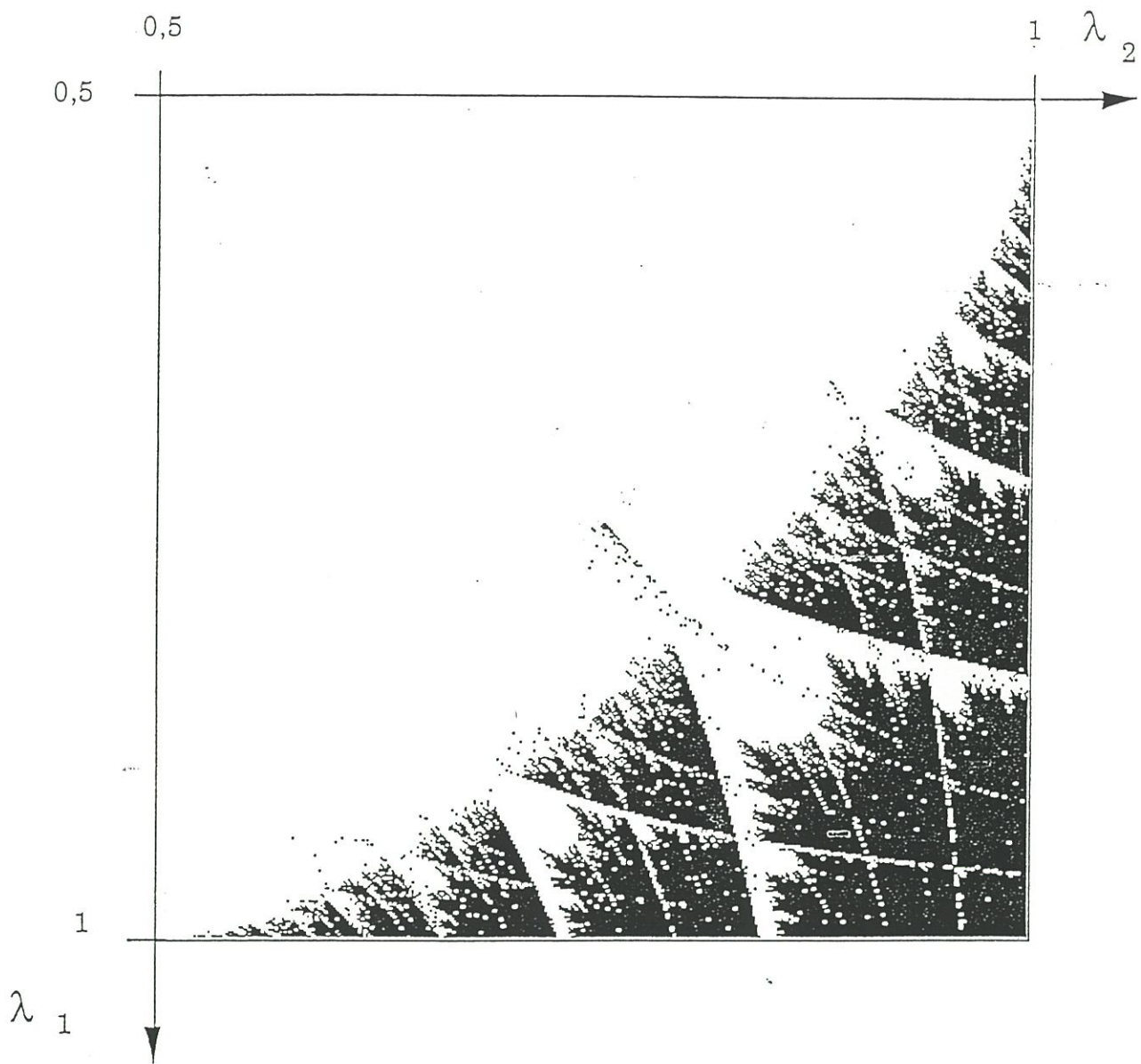


Figure III.5 : Domaine d'apériodicité, déterminé sur le critère du signe positif du plus grand exposant de Lyapunov.

gnée des entiers qui l'encadrent et qui confirme nettement l'aspect fractal de la zone.

1.3. Les itinéraires dans le diagramme de bifurcation.

Il a déjà été vu que la partie gauche de la fonction f correspond à une orientation \mathbf{k} de la bicouche de carbure de silicium, et que la partie droite correspond à l'orientation \mathbf{h} . Ainsi, une suite de déformations δ_n correspond à une suite d'orientations. Ces suites d'orientations correspondent à la définition mathématique des itinéraires. Définissons en premier lieu la notion d'itinéraire [51,52] : à chaque itération, on regarde la position de x_n vis -à-vis du point de discontinuité $x^* = 0,5$ (en fait, ce pourrait être tout autre réel de $[0;1]$), et l'on associe une lettre U_n à chacun de ces cas :

$$U_n = L \text{ si } x_n \in [0;x^*[;$$

$$U_n = C \text{ si } x_n = x^* ;$$

$$U_n = R \text{ si } x_n \in]x^*;1].$$

La suite des U_n est appelée **itinéraire** du point x_0 . D'un point de vue physique, les lettres L et R correspondent aux orientations \mathbf{k} et \mathbf{h} des bicouches de SiC. La lettre C est physiquement exceptionnelle.

Ayant posé la définition des itinéraires associés aux trajectoires, on peut reprendre l'étude du diagramme de bifurcation sous l'angle des séquences périodiques de lettres R, L, et C correspondant à chaque régime périodique contenu dans les "poissons". En premier lieu, il est évident que lorsqu'on est à l'intérieur d'un poisson, la séquence périodique ne contient pas la lettre C ; celle-ci n'apparaît qu'à la limite entre deux poissons, c'est-à-dire entre deux régimes périodiques stables vis-à-vis d'une petite modification quelconque du couple (λ_1, λ_2) .

Reprenons les deux lois de reproduction des poissons. La première loi dit qu'entre deux fuseaux de période p et q , il y a un fuseau de période $p + q$. Au niveau des séquences périodiques, on voit facilement que la séquence périodique somme est simplement la juxtaposition des deux séquences de période p et q . Par exemple, entre le poisson de période 2 (itinéraire $(RL)_\infty$), et le poisson de période 3 et de séquence périodique $(RLL)_\infty$, il y a un poisson de séquence périodique $(RLRLL)_\infty$. La première loi peut se traduire par une "addition" des motifs périodiques :

$$(RL)_\infty + (RLL)_\infty = (RLRLL)_\infty$$

Comme on sait par ailleurs que les séquences RL correspondent aux séquences hk du polytypisme (notation de Jagodzinski [24]), on peut traduire la relation ci-dessus en termes de polytypes : $hk + hkk = hkhkk$, ou dans la notation de Zhdanov [4] $(2) + (3) = (23)$, ou encore, en notation de Ramsdell [5] : $4H + 6H = 15R$.

La seconde loi dit qu'à l'intersection de deux queues de poisson, il y a un nouveau poisson dont la période est aussi la somme des périodes des queues. Ici, le motif du nouveau poisson n'est pas la simple juxtaposition des deux précédents. Prenons un exemple avec les deux séquences de départ précédentes, $(RL)_\infty$ et $(RLL)_\infty$. La séquence du nouveau poisson est $(RRLLL)_\infty$. De manière générale, on trouve qu'il y a juxtaposition des deux séquences, mais qu'en plus le dernier terme de la première séquence et le premier de la seconde séquence sont inversés, c'est-à-dire que R est changé en L et réciproquement. Nous noterons cette opération \perp :

$$(RL)_\infty \perp (RLL)_\infty = (RRLLL)_\infty$$

En traduisant dans les notations usuelles pour le polytypisme, nous avons $hk \perp hkk = hkhkk$, ou bien $(2) \perp (3) = (14)$, ou bien $4H \perp$

6H = 15T (notons que cette dernière séquence n'est pas répertoriée en tant que telle pour le carbure de silicium).

Remarquons que cette "opération" est sensible à l'ordre dans lequel on dispose les séquences sur lesquelles on opère. Il se trouve que, pour obtenir le bon résultat, on doit décrire les séquences en mettant au début le plus de R possibles, puis placer en premier la séquence du poisson le plus proche de la première diagonale ; ceci dans la partie du diagramme où il y a plus de R que de L dans les séquences, et le contraire dans l'autre partie. En fait, le mot "opération" est ici un peu abusif ; on se contentera, par la suite, de faire allusion à des "règles".

III.2. Dynamique symbolique et algèbre des itinéraires

Nous allons maintenant essayer de dégager les **propriétés combinatoires** des fonctions en dent de scie, en s'affranchissant autant que possible d'un tracé particulier. Pour cela, nous allons nous intéresser aux **itinéraires** associés aux trajectoires, et en particulier à ceux des points $x_-^* = \lim_{x \rightarrow x^*, x < x^*} f(x)$ et $x_+^* = \lim_{x \rightarrow x^*, x > x^*} f(x)$. Nous verrons que ceux-ci sont déterminants dans la caractérisation des enchaînements de régimes périodiques et dans la démonstration de l'apparition d'un **seuil chaotique**.

2.1. Séquences admissibles.

On peut se poser la question suivante : une séquence quelconque de R, de L, et de C peut-elle constituer un itinéraire? En d'autres mots, comment peut-on déterminer si une séquence est **admissible** en tant qu'itinéraire ou non? A priori, on distingue deux cas :

– la séquence est formée d'une suite infinie comportant seulement des R et des L ;

– la séquence comporte à un indice donné la lettre C. Dans ce cas, ce qui suit la lettre C est la séquence associée à la trajectoire de x_+^* ou de x_-^* , suivant la définition exacte de la fonction.

Dans le premier cas, il n'y a aucune restriction particulière sur le choix des lettres, tandis que dans le second cas, ce qui suit la lettre C est fixé d'avance. Pour cette raison, on préfère "couper" la séquence après cette lettre, ce qui mène au critère d'admissibilité suivant [44,52] :

• Une séquence est admissible en tant qu'itinéraire si et seulement si elle est constituée d'une suite infinie de R et de L ou si elle est constituée d'une suite finie de R et de L, suivie de la lettre C.

2.2. Représentation numérique des itinéraires.

On peut voir à quel point cette définition est adaptée au cas des endomorphismes dent-de-scie en établissant une **correspondance univoque** entre les **itinéraires** et les **réels** de $[0;1]$, inspirée de [53] :

• Etant donné une séquence admissible $I = U_0U_1U_2U_3\dots$, le réel r associé à I est donné comme un nombre décimal en notation binaire :

$$r = T(I) = 0,d_0d_1d_2d_3\dots d_i\dots \text{ avec } \begin{cases} d_i = 0 \text{ si } U_i = L \\ d_i = 1 \text{ si } U_i = R \text{ ou } C \end{cases}$$

Ainsi, à la séquence C correspond 0,1 en notation binaire, soit encore 1/2 ou 0,5 en base 10 ; LC correspond à 0,01 ou bien 1/4 ; RC correspond à 0,11 ou bien 1/2+1/4, soit encore 0,75, etc.... T est une **bijection** : à une séquence admissible correspond un et un seul réel de $[0;1]$ et à un réel de $[0;1]$ correspond une et une seule séquence admissible. On peut maintenant établir la relation réciproque :

• Pour un réel r dont le développement de la partie décimale en base 2 est $0,d_0d_1d_2d_3\dots d_{n-1}1000\dots$:

$$I = S(r) = U_0 U_1 U_2 U_3 \dots U_{n-1} C \text{ avec } \begin{cases} U_i = L \text{ si } d_i = 0 \\ U_i = R \text{ si } d_i = 1 \end{cases}$$

Si le développement décimal est infini, on ne rencontre jamais la lettre C.

2.3. L'opération de décalage.

On voit immédiatement que si $I = U_0 U_1 U_2 U_3 \dots$ est l'itinéraire associé à la trajectoire d'un réel x , alors l'itinéraire associé à $f(x)$ est $I' = U_1 U_2 U_3 U_4 \dots = \sigma(I)$. L'opération σ est une opération de **décalage** (*shift*).

Examinons maintenant comment se traduit l'opération de décalage σ sur les réels en notation binaire associés :

• Soit $r = 0, d_0 d_1 d_2 d_3 \dots$; alors $T(\sigma(S(r))) = 0, d_1 d_2 d_3 d_4 \dots$. Deux cas se présentent :

— Si r est inférieur à $1/2$, alors, il s'écrit en base 2 : $0,0 d_1 d_2 d_3 \dots$. L'effet du décalage est de passer de :

$$(0 + 0 \times \frac{1}{2} + d_1 \times \frac{1}{4} + d_2 \times \frac{1}{8} + \dots)$$

à :

$$(0 + d_1 \times \frac{1}{2} + d_2 \times \frac{1}{4} + \dots),$$

ce qui revient à multiplier r par 2.

— Si r est supérieur à $1/2$, alors, il s'écrit en base 2 : $0,1 d_1 d_2 d_3 \dots$. L'effet du décalage est de passer de :

$$(0 + 1 \times \frac{1}{2} + d_1 \times \frac{1}{4} + d_2 \times \frac{1}{8} + \dots)$$

à :

$$(0 + d_1 \times \frac{1}{2} + d_2 \times \frac{1}{4} + \dots),$$

ce qui revient à enlever $1/2$ à r , puis multiplier le résultat par

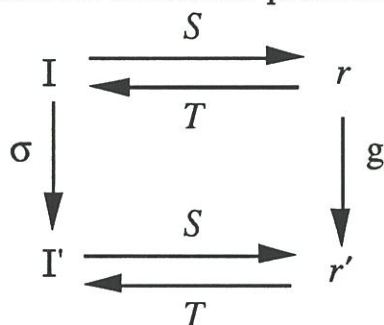
2.

Au total, l'équivalent de σ pour les réels en représentation binaire est la fonction g suivante :

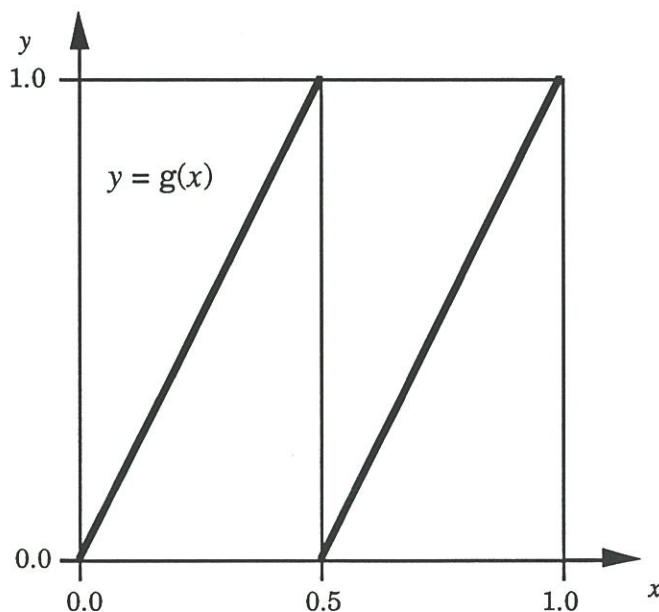
$$g: [0;1] \rightarrow [0;1]$$

$$r \mapsto \begin{cases} 2r & \text{si } r < 1/2 \\ 2(r - 1/2) & \text{si } r \geq 1/2 \end{cases}$$

Le schéma suivant illustre le parallèle entre σ et g :



La fonction $g = T \circ \sigma \circ S$ est l'endomorphisme en dent de scie le plus simple possible : son graphe est constitué de deux segments de droite :



C'est, à une transformation continue, dérivable et croissante sur $[0;1/2[$ et sur $]1/2;1]$ près, la même chose que les fonctions f .

2.4. Une relation d'ordre pour les itinéraires.

Les lettres L, C et R correspondent à des valeurs de x respectivement inférieures, égales, et supérieures à x^* . Il est donc naturel d'introduire une **relation d'ordre** entre ces lettres :

$$L < C < R$$

De façon générale, on peut introduire une relation d'ordre simple entre les séquences, basée sur le fait que f est croissante partout où elle est continue :

• Si $I = U_0U_1U_2U_3\dots$ et $J = V_0V_1V_2V_3\dots$ sont deux séquences et i le premier indice pour lequel $U_i \neq V_i$, alors $I > J \Leftrightarrow U_i > V_i$.

Cette relation est plus simple que celle qui a été définie pour les itinéraires de la fonction logistique, car cette dernière est décroissante au-delà de x^* .

Une remarque très utile est alors à faire : comme il existe une bijection entre les séquences admissibles et les réels de $[0,1]$ en notation binaire, la relation d'ordre est directement transposée :

• Soient I et J deux itinéraires. $I < J \Leftrightarrow T(I) < T(J)$.

On peut étendre ce résultat aux fonctions f , puisqu'elles sont similaires à T :

• Soient deux réels x_1 et x_2 . $x_1 < x_2 \Leftrightarrow I(x_1) \leq I(x_2)$.

L'inégalité du second membre est au sens large, car il peut y avoir, dans certains cas, des intervalles correspondant à un même itinéraire [44]. Nous retrouvons ici l'équivalence entre l'ordre des réels du segment et l'ordre des séquences (exprimées en **h-k** ou en R-L) évoquée au chapitre précédent. Appliquer l'opération σ sur une séquence (ce qui n'est

rien d'autre qu'effectuer une itération sur celle-ci) revient à appliquer une fonction en dent de scie au réel associé : ceci apporte un argument supplémentaire au choix de cette catégorie de fonctions pour modéliser le polytypisme.

2.5. Les séquences englobantes.

Deux itinéraires sont particulièrement intéressants pour une fonction f donnée : l'itinéraire de $f(x_-^*)$, avec $x_-^* = \lim_{x \rightarrow x^*, x < x^*} f(x)$, que l'on notera K_- , et celui de $f(x_+^*)$, avec $x_+^* = \lim_{x \rightarrow x^*, x > x^*} f(x)$, que l'on notera K_+ . Dans le cas de la famille étudiée dans la première partie, il est évident que K_- commence par la lettre R et que K_+ commence par la lettre L lorsque (λ_1, λ_2) appartient au carré $[0,5;1] \times [0,5;1]$. Les trajectoires de x_-^* et x_+^* représentent une sorte de maximum et de minimum des trajectoires possibles pour f : tout point x de $[0; x^*[$ a une image $f(x)$ telle que $f(x) \leq f(x_-^*)$, et de même tout point x de $]x^*; 1]$ a une image $f(x)$ telle que $f(x) \geq f(x_+^*)$. Toute trajectoire sous f sera donc en quelque sorte "**contenue**" par les trajectoires de x_-^* et x_+^* , comme la figure III.6 le laisse voir. On les nommera "**itinéraires englobants**" ou "**séquences englobantes**" (en anglais *kneading sequences*) [54]. Les développements suivants sont essentiellement basés sur le travail de Zheng & Lu [47] concernant le "gap map" [45,46].

Essayons de préciser comment les séquences englobantes d'un endomorphisme donné f définissent une sorte de **minimum** et de **maximum** pour les séquences possibles pour f . Soit $I(x) = U_0 U_1 U_2 U_3 \dots$ un itinéraire donné et K_+ et K_- les itinéraires englobants de f . Si $U_n = L$, cela veut dire que $x_n = f^n(x) < x^*$. Par contre, l'itéré suivant, x_{n+1} , peut fort bien être $> x^*$. Cependant, il est inférieur ou égal à $f(x_-^*)$. On a donc :

$$f^n(x) < x^* \Rightarrow f^{n+1}(x) \leq f(x_-^*).$$

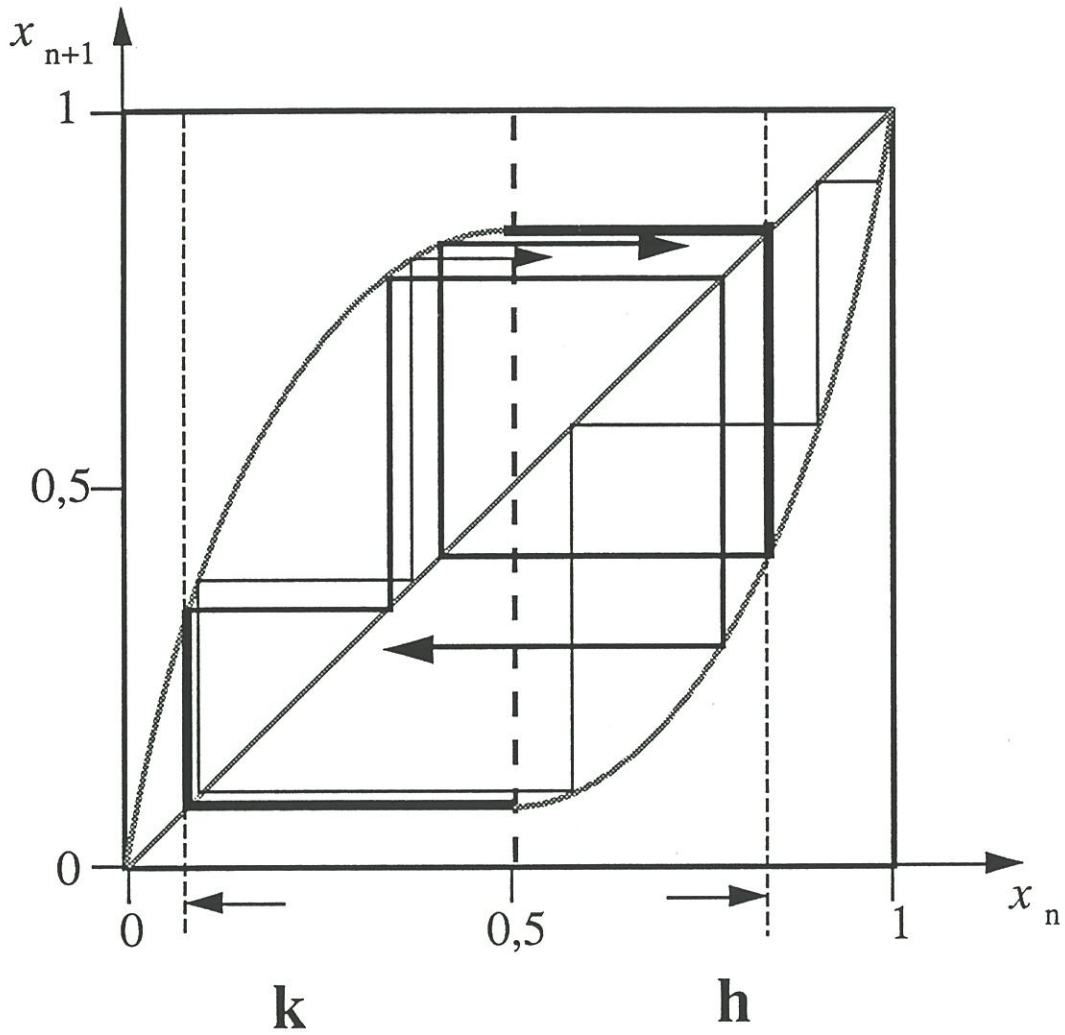


Figure III.6 : Les séquences englobantes (en gras) d'un endomorphisme en dent de scie. En trait fin, un itinéraire admissible pour ces séquences.

Traduisons ceci au niveau des séquences possibles pour f , en utilisant la transposabilité de la relation d'ordre :

$$U_n = L \Rightarrow \sigma(U_n) \leq K_-.$$

Pareillement, on montre que $U_n = R, \sigma(U_n) \geq K_+$. On résume le tout en donnant le **critère d'admissibilité** suivant pour un itinéraire, étant données les séquences englobantes K_+ et K_- (à ne pas confondre avec l'admissibilité d'une séquence en tant qu'itinéraire) :

$$\bullet L(I) \leq K_- \text{ et } R(I) \geq K_+, \text{ avec } L(I) = \{Y \mid I = XLY\} \text{ et } R(I) = \{Y \mid I = XRY\}$$

$L(I)$ est l'ensemble des sous-séquences de I qui suivent la lettre L , et $R(I)$ est défini identiquement.

2.6. Le squelette du diagramme de bifurcations.

En appliquant ces critères à K_+ et K_- eux-mêmes, on peut déterminer systématiquement quels sont les couples (K_+, K_-) qui représentent un véritable endomorphisme. Pour ceci, il suffit qu'ils s'englobent l'un l'autre, ce qui se traduit par les conditions suivantes :

$$\begin{aligned} & K_+ \text{ est } \mathbf{minimale}, \text{ c'est-à-dire que } K_+ < \sigma^i(K_+), i > 0 ; \\ \text{(V)} \quad & K_- \text{ est } \mathbf{maximale}, \text{ c'est-à-dire que } K_- > \sigma^i(K_-), i > 0 ; \\ & L(K_+) < K_- \text{ et } R(K_-) > K_+. \end{aligned}$$

On peut tracer, dans le plan $(K_-; K_+)$, muni de la relation d'ordre déjà définie, un **squelette** des couples de séquences englobantes finies satisfaisant les conditions (V) [47]. Ces couples sont représentés, pour une longueur de séquence d'au plus 6, à la figure III.7, par les **intersections** des lignes du diagramme. Les points de **contact** entre lignes ne satisfont pas entièrement les conditions (V) : pour ces points, on a seu-

lement $L(K_+) \leq K_-$ et $R(K_-) \geq K_+$. Ces contacts ne représentent des endomorphismes possibles que si une autre condition est satisfaite :

• Posons $K_- = XC$ et $K_+ = YC$. La séquence immédiatement supérieure à K_+ est $(YR)^\infty$, et la séquence immédiatement inférieure à K_- est $(XL)^\infty$. Un contact (XC, YC) ne représente effectivement un endomorphisme que si $R((XL)^\infty) > YC$, ou si $L((YR)^\infty) < XC$.

Le diagramme de la figure III.7 est très semblable à la figure III.2b, ce qui traduit le fait qu'il y a une relation simple entre le plan (λ_1, λ_2) des paramètres de f_{λ_1, λ_2} et le plan des itinéraires englobants (K_-, K_+) . Ceci vient confirmer l'utilité des itinéraires englobants dans l'étude et la compréhension des endomorphismes tels que f_{λ_1, λ_2} . Précisons cette similitude sur l'exemple du poisson de période 2. Le fuseau du poisson est limité par deux courbes se rejoignant en $(0,5;0,5)$ et en $(\lambda^{(2)}; \lambda^{(2)})$. Ces courbes correspondent au cas limite de la stabilité du cycle de période 2. Lorsqu'on se place à l'intérieur de ce poisson, l'itinéraire est une paire $\{x_1, x_2\}$ de points tels que $x_1 < 0,5$ et $x_2 > 0,5$. La séquence est donc $(kh)^\infty$, ou bien $(LR)^\infty$. En se rapprochant d'un bord du poisson, un des points x_1 ou x_2 se rapproche de la valeur 0,5. La séquence associée devient alors LC ou RC. Deux conséquences apparaissent :

– Les droites du squelette d'équations $K_- = RC$ et $K_+ = LC$ sont les homologues des courbes délimitant les fuseaux du poisson.

– On peut trouver l'équation de ces courbes en constatant que $K_- = RC$ et $K_+ = LC$ sont les homologues de l'équation en λ_1 et λ_2 : $f^2(1/2^-) = 1/2$ et $f^2(1/2^+) = 1/2$. Pour résoudre cette équation, déterminons d'abord l'expression de $f^2(x)$:

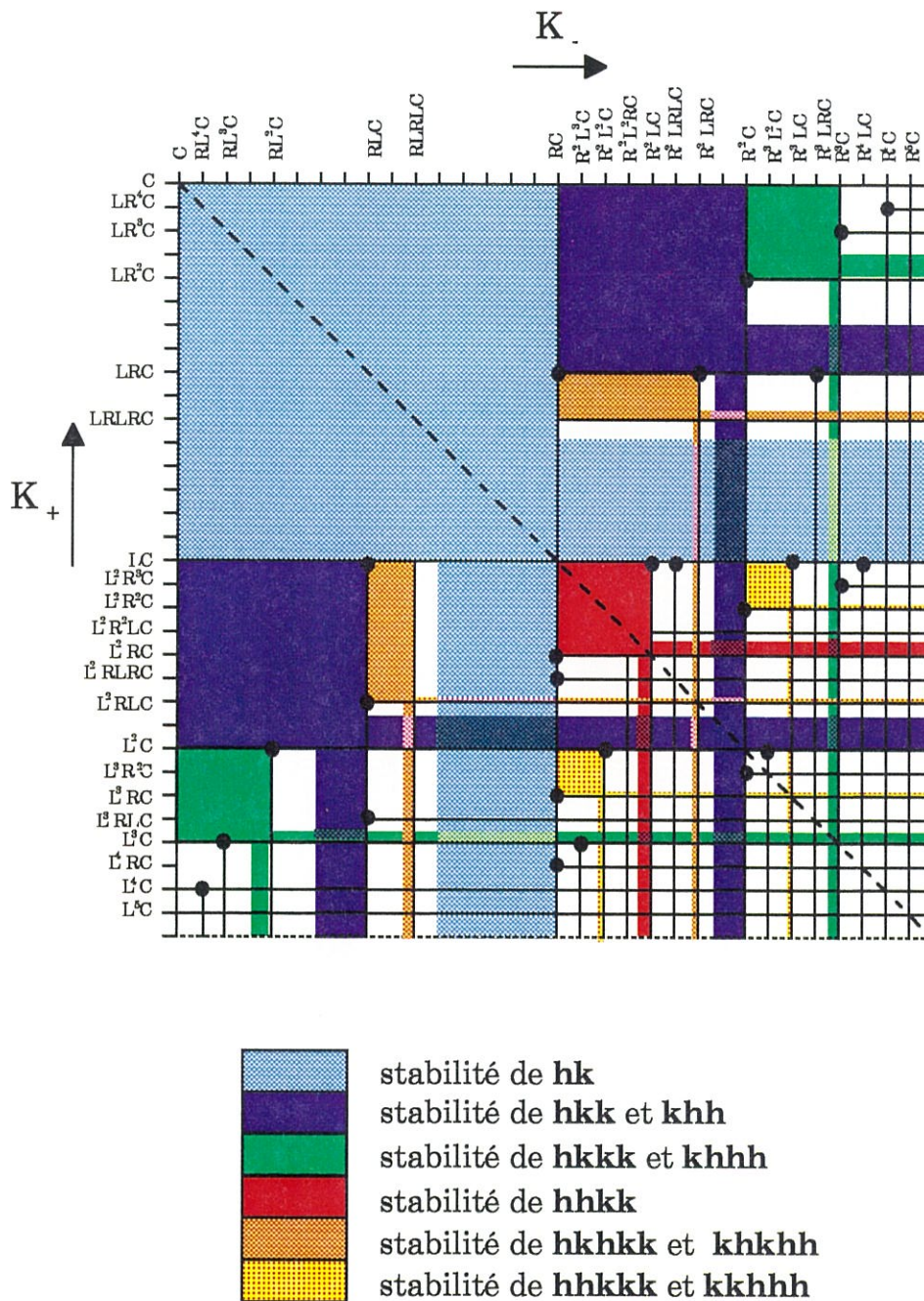


Figure III.7: Squelette des endomorphismes en dent de scie dans le plan des séquences englobantes.

Les croisements et les gros points représentent effectivement des endomorphismes dont les séquences englobantes sont finies et de longueur inférieure à 6.

$$f^2(x) = \begin{cases} 4\lambda_1 f(x)(1-f(x)) & \text{si } f(x) < 1/2 \\ 1-4\lambda_2 f(x)(1-f(x)) & \text{si } f(x) > 1/2 \end{cases}$$

$$= \begin{cases} 16\lambda_1^2 x(1-x)(1-4\lambda_1 x(1-x)) & \text{si } f(x) < 1/2 \text{ et } x < 1/2 \\ 1-16\lambda_1\lambda_2 x(1-x)(1-4\lambda_1 x(1-x)) & \text{si } f(x) > 1/2 \text{ et } x < 1/2 \\ 16\lambda_1\lambda_2(1-4\lambda_2 x(1-x))x(1-x) & \text{si } f(x) < 1/2 \text{ et } x > 1/2 \\ 1-16\lambda_2^2(1-4\lambda_2 x(1-x))x(1-x) & \text{si } f(x) > 1/2 \text{ et } x > 1/2 \end{cases}$$

$1/2^-$ appartient au deuxième cas, et $1/2^+$ au troisième ; la résolution est alors très simple :

$$\begin{aligned} f\left(\frac{1}{2}^-\right) &= \frac{1}{2} \\ \Leftrightarrow 1-16\lambda_1\lambda_2 \times \frac{1}{4}\left(1-4\lambda_1 \times \frac{1}{4}\right) &= \frac{1}{2} \\ \Leftrightarrow 1-4\lambda_1\lambda_2(1-\lambda_1) &= \frac{1}{2} \\ \Leftrightarrow 4\lambda_1\lambda_2(1-\lambda_1) &= \frac{1}{2} \\ \Leftrightarrow \lambda_2 &= \frac{1}{8\lambda_1(1-\lambda_1)} \quad (\text{A}) \end{aligned}$$

De même, $f^2(1/2^+) = 1/2$ revient à :

$$\lambda_1 = \frac{1}{8\lambda_2(1-\lambda_2)} \quad (\text{B})$$

(A) et (B) sont les équations de deux courbes hyperboliques de l'espace (λ_1, λ_2) : les bords du fuseau du poisson. Il y a donc **correspondance univoque** entre ceux-ci et les droites $K_- = RC$ et $K_+ = LC$ du squelette.

Connaissant à présent le lien intime entre le squelette et le diagramme de bifurcation de la famille modèle (ou d'une autre), exploitons les propriétés de ce dernier pour démontrer les propriétés des endomorphismes en dent de scie.

2.7. Génération de contacts et de croisements dans le squelette.

Nous allons d'abord démontrer une propriété très importante pour la suite :

• Théorème T1 : Si le couple $(K_-, K_+) = (XC, YC)$ est un contact, alors les couples $(XRYC, YC)$ et $(XC, YLXC)$ sont aussi des contacts.

Faisons-en la preuve pour $(K'_-, K_+) = (XRYC, YC)$ seulement : l'autre cas est analogue. Nous devons montrer que les conditions (V') sont remplies pour ce couple, c'est-à-dire que :

- K_+ est minimale, c'est-à-dire : $K_+ < \sigma^i(K_+)$, $i > 0$;
- (V') K'_- est maximale, c'est-à-dire : $K'_- > \sigma^i(K'_-)$, $i > 0$;
- $L(K_+) \leq K'_-$ et $R(K'_-) \geq K_+$.

La première condition est réalisée par hypothèse. La condition $L(K_+) \leq K'_-$ est automatiquement remplie puisque $K'_- > K_-$ (en effet, $XRYC > XC$). Restent à prouver que $L(K'_-) < K'_-$, ce qui suffirait à prouver la maximalité de K'_- , et que $R(K'_-) \geq K_+$.

Prouvons d'abord la première de ces relations. Pour les parties de $L(XRYC)$ incluses dans $L(YC)$, c'est évident, puisque $L(YC) < YC$. Pour les autres cas, posons que $X = ALB$. Les autres éléments de $L(XRYC)$ ont la forme $BRYC$. Or, $BRYC < XRYC$ équivaut à $B < X$, ce qui est vrai puisque $BC \in L(XC) < XC$.

Pour la seconde relation, il n'ya rien à dire non plus pour les éléments de $R(XRYC)$ contenus dans $R(YC)$, ni même pour YC lui-même (car celui-ci appartient à $R(XRYC)$). Pour le reste, les autres éléments sont tous supérieurs à ceux de $R(XC)$, eux-mêmes supérieurs à YC d'après les hypothèses ; ceci achève donc la démonstration.

Examinons maintenant les conséquences de ces théorèmes. Un contact (XC, YC) entraîne des contacts $(XRYC, YC)$ et $(XC, YLXC)$. Ceux-ci entraînent un croisement $(XRYC, YLXC)$. Ces 4 couples délimitent un **rectangle** $[XRYC, XC] \times [YC, YLXC]$, que l'on appellera l'**ombre directe** du contact $(XRYC, YLXC)$. On distinguera celle-ci de la région définie par $K_- < XRYC$ et $K_+ > YLXC$, qui est appelée simplement l'**ombre** de $(XRYC, YLXC)$ [47]. Une propriété importante de l'ombre directe est qu'elle ne contient aucun autre contact entre séquences englobantes finies.

En effet, s'il y en avait un autre, que l'on désignerait (U, V) , il remplirait les conditions suivantes :

$$XC < U < XRYC \quad (C1)$$

$$YC > V > YLXC \quad (C2)$$

$$L(U, V) < XRYC \quad (C3)$$

$$R(U, V) > YLXC \quad (C4)$$

D'après (C1), il faudrait écrire $U = XRW$. Mais, d'après (C4), on voit que $W > YLXC$, ce qui revient à poser $W = YLXRW'$, ou encore $U = XRYLXRW'$. Or W' doit obéir à la même contrainte que W , donc on répète le développement, et par induction, on obtient $U = (XRYL)^\infty$, qui n'est pas une séquence finie. On en tire deux conclusions :

(i) Les rectangles $[XRYC, XC] \times [YC, YLXC]$ ne contiennent aucun autre contact entre séquences englobantes finies.

(ii) Une séquence englobante U possible est $(XRYL)^\infty$ – et de même, une séquence englobante V possible est $(YLXR)^\infty$, c'est-à-dire, à un décalage près, la même que U .

Un exemple particulièrement simple de rectangle est l'ombre directe du croisement (RC,LC) : c'est le carré $[C,RC] \times [LC,C]$. D'après ce qui a été dit au paragraphe précédent, on montre qu'il est analogue au feu-seau du poisson de période 2 du diagramme de bifurcations.

Démontrons pour cela que, à l'intérieur de celui-ci, les seules trajectoires périodiques possibles ont pour séquence R^∞ , L^∞ , et $(RL)^\infty$.

Dans ce carré, on a $C \leq K \leq RC$ et $C \geq K_+ \geq LC$. Soit un itinéraire quelconque infini $I = I_1 I_2 \dots I_n \dots$. Si $I_n = R$, alors $\sigma^{n+1}(I) \geq K_+$, donc $\sigma^{n+1}(I) \geq LC$. Il y a deux possibilités :

$$- (1a) I_{n+1} = R,$$

$$- (1b) I_{n+1} I_{n+2} = LR.$$

De même, Si $I_n = L$, alors $\sigma^{n+1}(I) \leq K_-$, donc $\sigma^{n+1}(I) \leq RC$. Il y a deux possibilités :

$$- (2a) I_{n+1} = L,$$

$$- (2b) I_{n+1} I_{n+2} = RL.$$

Il est évident que R^∞ et L^∞ sont admissibles, d'après (1a) et (2a) respectivement. Prenons maintenant le cas $I = ARLX$, où A est une séquence finie quelconque et X une séquence infinie quelconque. Comme $I_n = R$ et $I_{n+1} = L$, (1b) implique que I_{n+2} vaut obligatoirement R. Donc $I = RLRX'$. Comme $I_{n+1} = L$ et $I_{n+2} = R$, (2b) implique que I_{n+3} vaut L, et $I = RLRLX''$. La seule possibilité, par induction, est donc $I = (RL)^\infty$. On trouvera de même que, si $I = LRY$, alors $I = L(RL)^\infty$. La démonstration est donc faite ; cependant, de ces trois itinéraires, $(RL)^\infty$ seul est intéressant, car les deux autres sont instables dans le cas qui nous préoccupe. Plus généralement, on constate que dans tout domaine qui soit l'ombre directe

d'un croisement (XRYC, YLXC), le seul régime permanent stable est $(XRYL)^\infty$. Par contre, il y en a toujours d'autres qui sont instables : en effet, d'après la définition de l'admissibilité des itinéraires, tout itinéraire acceptable pour un point se situant dans l'ombre (simple) d'un croisement est aussi admissible pour ce croisement.

On a porté, sur la figure III.7, le domaine où $(RL)^\infty$ (c'est-à-dire le polytype **hk**) est stable. Il comprend le carré que nous venons de mentionner, et deux bandes symétriques analogues aux queues du poisson. Dans le même esprit que la démonstration précédente, on peut montrer que si $K \leq RC$ ou $K_+ \geq LC$, alors $(RL)^\infty$ est admissible, mais on ne démontre pas qu'il est le seul itinéraire périodique stable possible. La **coexistence** des cycles périodiques est donc possible dans les queues du poisson. Nous verrons d'ailleurs plus loin leur rôle dans la démonstration du chaos.

Une autre conséquence du théorème de génération des contacts et croisements est l'explication des "lois de génération des poissons", qui vont être étudiées maintenant.

2.8. Retour sur les lois de génération des poissons.

Prenons l'exemple de deux carrés, ombres portées respectives des croisements (RC, LC) et (RLC, LLC), correspondant aux fuseaux de séquence périodique **hk** et **hkk**. Ils ont une arête commune entre (C, LC) et (RLC, LC). Ce dernier contact génère à son tour trois autres contacts : (RLRLC, LC), (RLC, LLRLC), et (RLRLC, LLRLC). Ceux-ci forment alors un rectangle, qui est l'ombre du point (RLRLC, LLRLC). On peut montrer que dans ce rectangle, le seul itinéraire infini possible est $(RLRLL)^\infty$, en plus des cas triviaux et instables L^∞ et R^∞ . Nous retrouvons donc un cas de la règle R1 : Le fait que l'ombre directe de (RLC, LLC) (associée à une

période 3) ait un contact commun avec la droite $K_+ = LC$ (associée à une période 2) implique l'existence de celle de $(RLRLC, LLRLC)$, associée à une période 5. Ceci amène à préciser une propriété de l'opération "+" correspondante : elle n'agit que sur deux séquences dont les poissons soient adjacents. Par exemple, on ne peut pas "additionner" hk et $hkkk$ par la première loi.

Utilisons ce fait pour préciser la nature des queues de poisson, sur l'exemple de la bande limitée à droite par la droite $K_+ = LC$. Il s'agit de préciser quelle est la limite à gauche de cette queue. Un examen du squelette laisse prévoir intuitivement que ce serait la limite à droite de l'ensemble des droites parallèles générées par la répétition de l'algorithme précédent, ce qui se traduirait par une addition à l'infini : $hkk + hk + hk + \dots$ (en fait, ceci correspond à une cascade directe). Le premier contact est (RLC, LC) , le suivant est $(RLRLC, LC)$, le suivant est $(RLRLRLC, LC)$, etc... jusqu'à $((RL)^\infty, LC)$. La droite verticale correspondante a pour équation $K = \lim_{n \rightarrow \infty} (RL)_n C$. En fait, on voit que cette valeur est strictement inférieure à RC , ce qui entraîne qu'il existe une bande d'épaisseur non nulle où il n'y a aucune ombre directe de couple de séquences englobantes : c'est l'homologue de la queue du poisson.

La seconde règle concerne les croisements de queues de poissons. De nouveau, nous utilisons le théorème de génération des croisements sur l'exemple des queues hk et hkk . Le croisement entre la droite $K = RC$, qui limite à droite la queue correspondant au régime de séquence $(RL)^\infty$, et la droite $K_+ = LLC$, qui limite en haut la queue correspondant au régime de séquence $(RLL)^\infty$, génère les contacts $(RC, LLLRC)$, $(RLLC, LC)$ et $(RLLC, LLLRC)$. Ces quatre contacts forment l'ombre directe du point $(RLLC, LLLRC)$, qui se situe hors des deux queues, et dans lequel on montrerait que le seul régime infini stable possible est

$(\text{RRLLL})^\infty$, ou bien **hhkkk**. On retrouve donc bien la règle R2, et l'on voit que celle-ci a exactement la même origine que la règle R1.

2.9. Autosimilarité du diagramme.

La répétition à l'infini des règles R1 et R2 (ou du théorème T1) entraîne une structure **fractale** caractérisée par la propriété d'**autosimilarité**, c'est-à-dire qu'une partie du diagramme ressemble à une de ses sous-parties. Il en a déjà été montré des illustrations, sur les exemples de la série des poissons de période **hk**ⁿ, de la cascade sous-harmonique **hk** \rightarrow **hhkk** \rightarrow **hhkhkhkk** ... et de la série des poissons **hkk(hk)**ⁿ. On peut associer à ces trois exemples des **transformations** spécifiques dont l'itération permet de retrouver une image plus petite d'une région de périodicité régulière donnée ; elle peuvent être utiles dans l'étude de la théorie des renormalisations associées aux bifurcations de cette famille.

Soit la transformation suivante : $\mathcal{F} : R \rightarrow RL$

$$L \rightarrow L$$

$$C \rightarrow C$$

On montre, similairement à [47], que \mathcal{F} préserve l'ordre défini pour les itinéraires et que, si (K, K_+) est un contact, alors $(\mathcal{F}(K), L\mathcal{F}(K_+))$ en est un aussi. En fait, tout ce qui est compris dans la bande $C \leq K \leq RC, K_+ \leq C$ a son image par \mathcal{F} dans la bande $C \leq K \leq RLC, K_+ \leq LC$. En particulier, le carré de stabilité de $(RL)^\infty$ a pour image le rectangle de stabilité de $(RLL)^\infty$. En répétant, $\mathcal{F}((RLL)^\infty) = (RLLL)^\infty$, etc... De même, l'image du rectangle de $(\text{RLRLL})^\infty$ est $(\text{RLLRLLL})^\infty$, autrement dit, à **hk** + **hkk** correspond **hkk** + **hkkk**, etc... La figure III.8 montre un exemple de l'application répétée de \mathcal{F} .

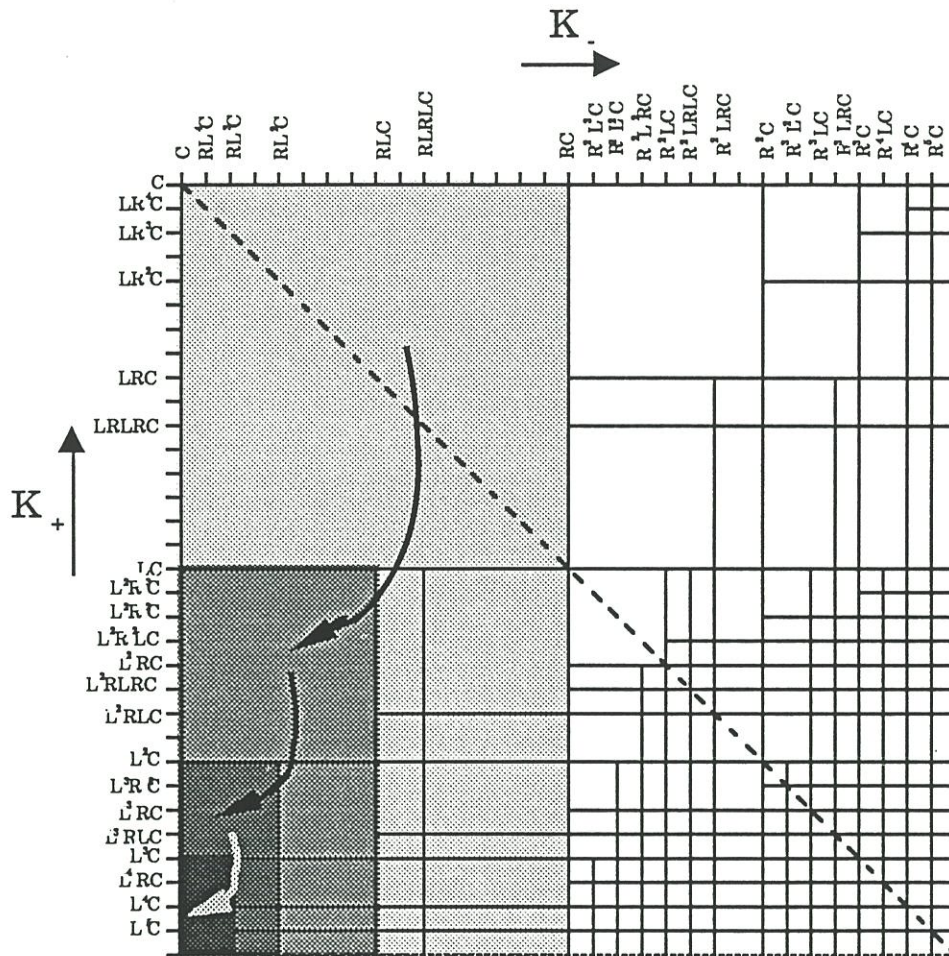


Figure III.8 : Application répétée de la transformation $(\mathfrak{F}, L\mathfrak{F})$

En substituant les R et les L dans la définition, on définit une transformation similaire \mathcal{G} , qui permet de reconnaître l'autosimilarité dans l'autre direction du plan. En résumé, tout poisson est escorté sur les deux côtés de son fuseau, d'une infinité de poissons, images de celui-ci par \mathcal{F}^n et \mathcal{G}^n , $n \in \mathbb{N}$.

Les doublements de période font intervenir la transformation suivante :

$$\mathcal{D} : R \rightarrow RL$$

$$L \rightarrow LR$$

$$C \rightarrow C.$$

On montre, comme pour \mathcal{F} et \mathcal{G} , que si (K, K_+) est un contact, alors $(R\mathcal{D}(K), L\mathcal{D}(K_+))$ en est aussi un.

Il est aisé de voir que le carré de stabilité de $(RL)^\infty$ a pour image par $(R\mathcal{D}, L\mathcal{D})$ le carré de stabilité de $(RRL)^\infty$; la répétition à l'infini de cette opération engendre la cascade sous-harmonique évoquée plus haut. Mais en fait, il en existe une à la suite la zone de stabilité de n'importe quelle séquence.

Les trois transformations citées ne permettent pas de retrouver le diagramme en entier à partir du seul domaine équivalent au poisson de période 2. En fait, tous les poissons générés par la règle R2, à l'exception du cas $p = q$, sont "oubliés". Toutefois, on peut donner d'autres transformations, plus compliquées mais aux propriétés semblables, pour les retrouver.

2.10. La frontière du chaos.

Le diagramme de bifurcations comprend donc uniquement des fuseaux et des queues de poissons : ceux-ci sont respectivement liés aux ombres directes et aux zones qui ne sont pas des ombres directes dans le squelette. Il a été remarqué que les fuseaux sont des zones où des régimes périodiques sont **stables** ; reste à étudier plus en détail les queues : c'est en effet là que la situation est plus compliquée, en fait là où le chaos est possible.

Intéressons-nous à une partie de queue de poisson engendrée par le contact (XC, YC) : le croisement secondaire $(XRYRYC, YLXC)$. Un tel croisement est un croisement entre deux bords de queues de poisson, par exemple, avec X et Y vides, le croisement (RRC, LC) entre la queue de période **hk** et celle de période **hkk**. En suivant une démonstration de [47], on prouve que n'importe quelle séquence $I = S_1S_2\dots S_n\dots$, où S_i désigne une séquence égale à $XRYL = E_1L$ ou $XRYRYL = E_2L$ (dans notre exemple, ce serait un itinéraire composé de séquences **hk** ou **hkk** disposées dans n'importe quel ordre) soit admissible. Pour ce faire, il suffit de montrer que $L(I) < XRYRYC = E_2C$ et que $R(I) > YLXC$.

Constatons d'abord que les éléments de $L(I)$ de forme $S_iS_{i+1}\dots$ sont évidemment inférieurs à $XRYRYC$. La démonstration reste à faire pour les éléments de $L(I)$ de forme $L(S_i)S_{i+1}S_{i+2}\dots$. Deux cas se présentent :

$$(i) L(I) = L(E_1)LS_{i+1}S_{i+2}\dots \leq L(E_1)C = L(E_1C) \leq E_1C < E_2C.$$

$$(ii) L(I) = L(E_2)LS_{i+1}S_{i+2}\dots \leq L(E_2)C = L(E_2C) \leq E_2C.$$

Pour montrer que $R(I) > YLXC$, on a recours aux séquences équivalentes $F_1R = YLXR$ et $F_2R = YLXRYR$, et on procède de façon similaire.

Il est donc possible, en rajoutant à chaque fois des séquences E_1L ou E_2L , de créer de nouvelles séquences, toutes admissibles pour l'endomorphisme $(XRYRYC, YLXR)$. Les séquences $(XRYRYL)^\infty$ et $(XRYL)^\infty$ ne sont donc que des cas particuliers. Les cas où il y a une distribution irrégulière de séquences E_1L et E_2L sont des exemples de séquences chaotiques.

Pour faire une démonstration plus rigoureuse de l'existence du chaos, on peut alors faire appel à la notion d'**entropie topologique** [55], basée sur le nombre N_n de séquences permises de longueur inférieure ou égale à n . L'entropie topologique est basée sur un concept assez simple : lorsqu'on étudie le nombre N_n pour un n de plus en plus grand, il y a **chaos topologique** lorsque N_n grandit de façon exponentielle ; l'entropie topologique est alors le coefficient de cette divergence exponentielle. Plus rigoureusement, elle est donnée par la formule suivante :

$$h(f) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{N_n}{n}$$

Or, pour les croisements du type que l'on vient d'aborder, le fait que l'on puisse générer autant de séquences que l'on veut par ajout de l'une ou l'autre des séquences E_1L et E_2L entraîne que :

$$N_n \geq N_{n-l_1} + N_{n-l_2}$$

où l_1 et l_2 sont les longueurs respectives de E_1L et de E_2L . On en tire que :

$$N_n \geq 2N_{n-l_1}$$

et donc que $N_n \geq 2^{\frac{n}{l_1}}$. Par conséquent,

$$h(f) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{N_n}{n} \geq \frac{\text{Log}\left(2^{\frac{n}{l_1}}\right)}{n}, \text{ soit encore } h(f) \geq \frac{1}{l_1} \text{Log}(2) > 0.$$

Remarquons que la démonstration donnée n'implique que l'existence d'un chaos topologique aux croisements donnés : ceci n'implique pas forcément que l'on observe effectivement un chaos à ces endroits ; cependant, le chaos topologique est en quelque sorte un prérequis pour l'existence d'un chaos véritable. En particulier, les démonstrations sur la possibilité d'endomorphismes (K, K_+) pour lesquels il n'y a pas de possibilité d'orbite périodique **stable** restent à donner. Toutefois, la **frontière** du chaos topologique donne une estimation large du domaine où de tels endomorphismes chaotiques peuvent exister. C'est en fait la limite de l'union de tous les domaines qui sont l'ombre directe de croisements de type $(XRYC, YLXC)$, ou bien de tous les "fuseaux de poissons". La différence avec la figure III.5 est que, sur le critère du chaos topologique, on inclut toutes les queues de poisson dans la partie chaotique, alors que l'algorithme employé pour la figure III.5 ne les fait pas figurer en entier. Une explication en est que, ici encore, on n'a pris qu'une seule valeur de départ x_0 pour le calcul : en fait, si l'on refaisait le même calcul pour tous les x_0 possibles et que l'on regroupe les résultats, alors la partie noire de la figure III.5 incluerait bien toutes les queues de poisson.

III.3. Comparaison avec les données expérimentales sur le polytypisme.

Deux questions primordiales - sur le plan combinatoire - se posent quant à l'accord du modèle avec la réalité du polytypisme :

(i) Le modèle est-il capable de décrire **tous** les polytypes connus?

(ii) Les séquences connues des polytypes du SiC se disposent-elles suivant une **régularité** quelconque dans le diagramme de bifurcations?

La première question a une réponse affirmative, puisque, pour un entier N quelconque, toutes les séquences de longueur $\leq N$ se rencontrent dans le diagramme. En d'autres mots, celui-ci contient *toutes les séquences périodiques imaginables*. En voici une démonstration générale.

Soit un régime périodique quelconque de période p et de séquence $(P)^\infty$. Il existe un entier $m \leq p$ tel que $(\sigma^m(P))^\infty = (M)^\infty$ soit maximale et un autre entier $n \leq p$ tel que $(\sigma^n(P))^\infty = (Q)^\infty$ soit minimale. A cause de la périodicité du régime, nous avons $L(Q) = L(M) \leq M$ et $R(Q) = R(M) \geq Q$. Il existe donc au moins un couple de séquences englobantes $(K_-, K_+) = ((M)^\infty, (Q)^\infty)$ pour lesquelles l'itinéraire périodique $(P)^\infty$ est admissible.

On remarque que $\sigma^{(m-n) \bmod p}(Q) = M$. Supposons, sans restreindre le cadre de la démonstration, que $m \leq n$. Appelons U la séquence $P_m P_{m+1} \dots P_{n-1}$. et V la séquence $P_n P_{n+1} \dots P_p P_1 P_2 \dots P_{m-1}$. Nous avons $K_1 = (UV)^\infty$ et $K_2 = (VU)^\infty$. Il reste à montrer que $U = XR$ et $V = YL$, où XC et YC sont respectivement minimale et maximale et forment un contact.

Puisque $(UV)^\infty$ est maximale, prenons le cas non-trivial où elle commence par R (la seule séquence maximale commençant par L est L^∞). Dans ce cas, on est assuré que V termine par un L , car sinon $\sigma^{(p-1)}((UV)^\infty)$ commencerait par un R de plus et serait supérieure à $(UV)^\infty$. Le même raisonnement sert à montrer que U finit obligatoirement par R . On peut donc effectivement poser que, dans le cas général, $U = XR$ et $V = YL$. De plus, $L((XRYL)^\infty) \leq (XRYL)^\infty$ entraîne que $L(XRYL) \leq XRYL$, et, en substituant RYL par C dans chaque séquence, $L(XC) \leq XC$, ce qui suffit à démontrer que XC est maximale. On montre similairement que YC est minimale. Enfin, $R(XC) \geq YC$, car sinon $YLXR$ ne serait pas minimale : il y aurait un entier l supérieur à la longueur de YL tel que $\sigma^l(YLXR) \leq$

YLXR. On montre de même que $L(YC) \leq XC$; ceci achève de montrer que (XC, YC) est un contact. D'après le théorème de génération des contacts, nous en déduisons qu'il existe 3 autres contacts formant l'ombre directe de $(XRYC, YLXC)$, dans lequel notre séquence périodique est admissible et est la seule à être stable.

Pour répondre à la deuxième question, une méthode systématique inspirée de la démonstration précédente permet de repérer sur le squelette (K_+, K_-) , et sur le diagramme (λ_1, λ_2) , la position de la zone de stabilité d'un régime périodique quelconque caractérisé par un itinéraire $I = (P)^\infty$. On détermine en premier lieu la séquence maximale et la séquence minimale correspondant à I , c'est-à-dire :

$$(M)^\infty = \max_{0 < i < p} \sigma^i(I) \text{ et } (Q)^\infty = \min_{0 < i < p} \sigma^i(I).$$

On substitue le dernier terme de M et de Q par C et l'on cherche dans le squelette la position de l'intersection entre les droites $K_- = M$ et $K_+ = Q$, par exemple en utilisant la numérisation $T(M)$ et $T(Q)$ des itinéraires. L'ombre directe de ce point est le fuseau du poisson correspondant. Les équations des courbes limitant ce même fuseau, dans le diagramme de la figure III.2b, sont la traduction des équations des droites précédentes, soit :

$$f_{M_{m-1}} \circ f_{M_{m-2}} \circ \dots \circ f_{M_1} \circ f_L\left(\frac{1}{2}^-\right) = \frac{1}{2},$$

$$\text{et } f_{Q_{m-1}} \circ f_{Q_{m-2}} \circ \dots \circ f_{Q_1} \circ f_R\left(\frac{1}{2}^+\right) = \frac{1}{2},$$

où m est la longueur de M , q la longueur de Q , et $f_S(x) = 4\lambda_1 x(1-x)$ si $S = L$ et $f_S(x) = 1 - [4\lambda_2 x(1-x)]$ si $S = R$. Ces deux courbes ont au moins deux intersections. L'intersection la plus proche de $(1,1)$ correspond au fond du fuseau et à la base des queues du poisson, et la suivante correspond à son "nez". Il est malheureusement difficile d'employer cette

méthode pour trouver les coordonnées des nez de poissons : les dérivées vis-à-vis de λ_1 et λ_2 de ces fonctions présentent d'autant plus de discontinuités que les séquences sont longues, ce qui exclut toute convergence simple dans la résolution de ces équations.

Deux programmes ont été réalisés : Le premier n'affiche en couleur que les zones dont la séquence calculée coïncide avec l'une des séquences connues de longueur inférieure à 50, répertoriées dans [32], qu'elles aient été obtenues en CVD/CVI ou non. Le résultat est illustré à la figure III.9. Le principe de ce programme est une simple investigation des séquences possibles obtenues pour chaque couple de paramètres du plan discrétisé, couplée à une comparaison avec les séquences connues : les résultats sont donc entachés d'une erreur due à la discrétisation du plan (λ_1, λ_2) .

Le tableau III.1 donne la surface relative et les coordonnées des "nez" de tous ces poissons, qui sont les couples de valeurs inférieures pour lesquelles ces polytypes apparaissent. On constate, au vu de la figure III.9 et du tableau III.1, que la majorité des polytypes connus sont dans la partie où λ_2 est supérieur à λ_1 . En effet, dans ce cas, le nombre de bicouches **k** (cubiques) est supérieur au nombre de bicouches **h**, ce qui est le cas général pour le SiC.

Le second programme permet de déterminer les ombres directes associées à chacun de ces polytypes dans le plan (K, K_+) (ou encore $(T(K_-), T(K_+))$, ce qui revient au même). Le résultat, indiqué à la figure III.10, amène à une répartition similaire des zones de stabilité. Ceci vient confirmer d'une part la similarité entre l'espace des séquences englobantes et celui des paramètres (λ_1, λ_2) et d'autre part la démarche employée pour démontrer que tous les polytypes se trouvent dans le diagramme.

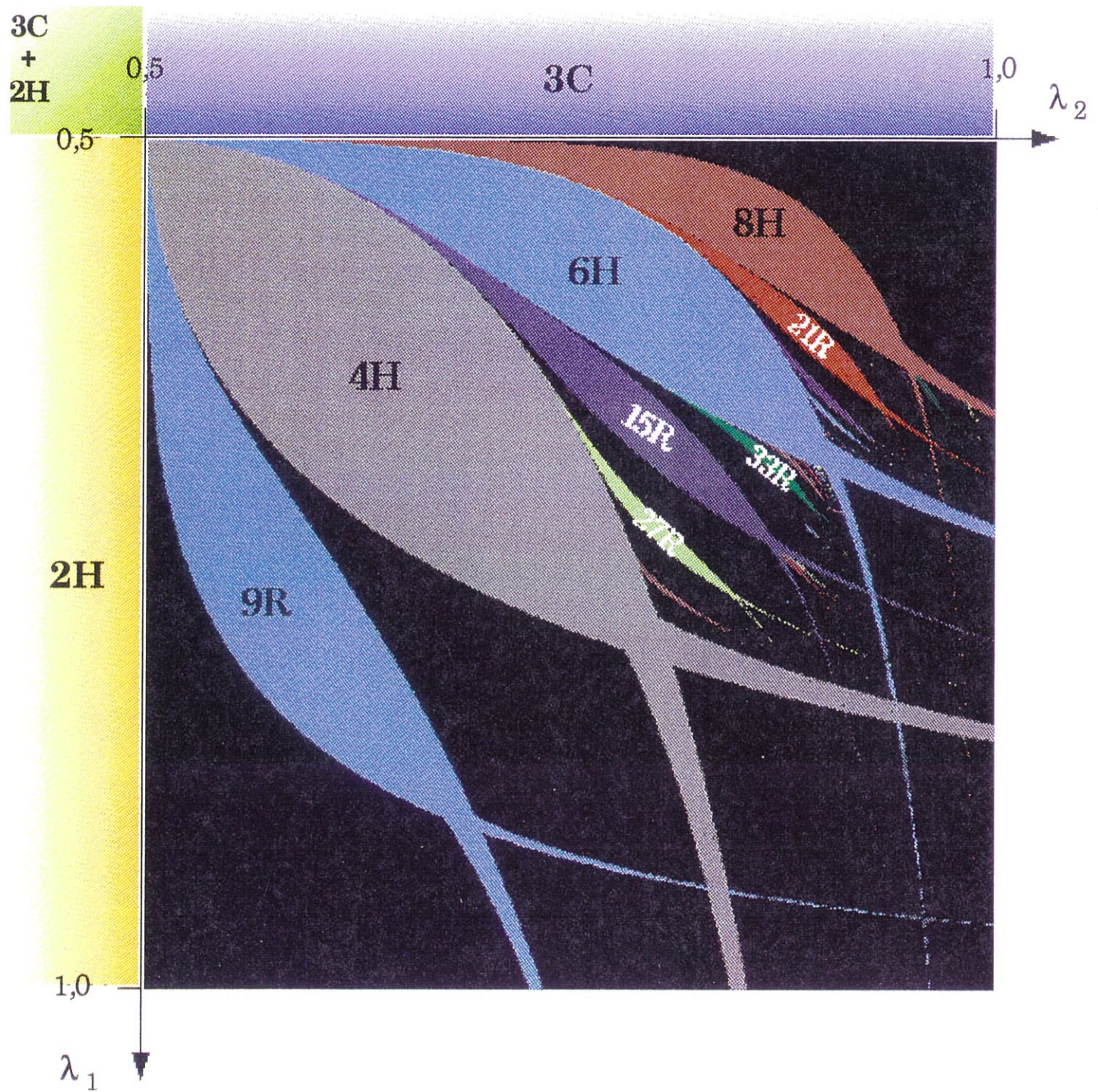


Figure III.9:
Localisation des polytypes connus de périodes inférieure
ou égale à 50 dans le diagramme de bifurcations.

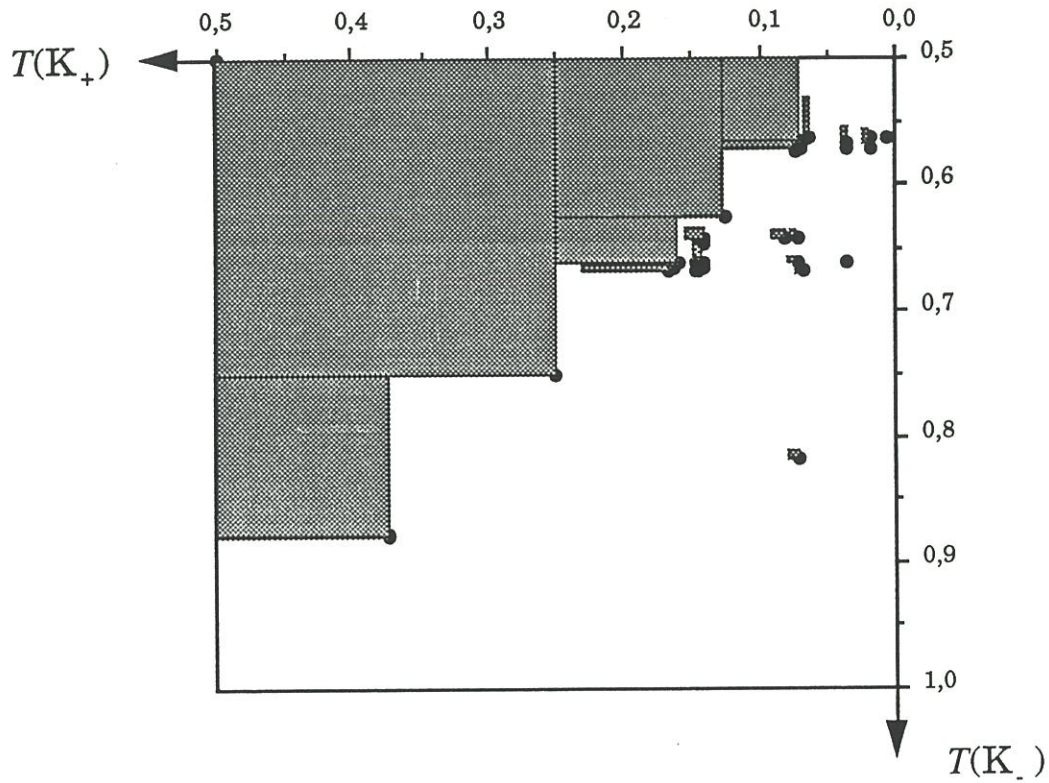
Toutefois, il n'y a pas vraiment contigüité entre les différents "poissons" : en fait, dans la partie où prévaut la première règle de multiplication des poissons, il n'apparaît pour ainsi dire qu'un poisson sur deux. Ceci coïncide avec le fait que les polytypes connus ont souvent été répertoriés comme étant formés de la juxtaposition de **séquences de base** comme (22), (23), (33), (34), (44) en notation de Zhdanov [4]. Or le modèle mathématique se comporte comme s'il utilisait des séquences élémentaires plus simples, comme (2), (3), (4), etc.... Par ailleurs, on ne peut garantir que tous les polytypes physiquement possibles pour le SiC aient été expérimentalement mis en évidence.

Enfin, il existe des polytypes connus correspondant à des poissons de taille extrêmement petite sur ce diagramme. Les aires des poissons portées au tableau III.1 suggèrent des abondances relatives qui ne sont pas forcément en bonne corrélation avec la réalité physique du polytypisme ; tout au plus peut-on constater que les polytypes fréquents comme 3C, 4H, 6H et 15R correspondent à des zones larges. Le caractère assez groupé des polytypes connus laisse penser que les possibilités offertes par la réalité physique correspondent à un domaine de (λ_1, λ_2) plus restreint que $[0;1] \times [0;1]$.

La taille relative des poissons dépend fortement de la façon dont les paramètres λ_1 et λ_2 interviennent dans l'expression de f_{λ_1, λ_2} . Il suffit de modifier les dépendances aux λ_i dans l'expression de la famille et de recalculer l'image pour s'en convaincre. Rappelons à ce sujet que les paramètres λ_1 et λ_2 , s'ils sont liés à des paramètres physiques, le sont d'une façon encore inconnue. Tout au plus peut-on avancer que le **paramètre transversal** de maille **a** influe certainement sur le profil de la courbe, et que celui-ci subit lui-même l'influence de la **température** et de la **pression**. Les rôles des **reconstructions de surface** et des **intermédiaires**

Polytype	Fréquence relative	λ_1	λ_2
3C	0,5	0	0
2H	0,5	0	0
4H	0,19849944	0,5	0,5
6H	0,08884567	0,5	0,5
8H	0,04110813	0,5	0,5
9T	$4,1068 \cdot 10^{-5}$	0,654175	0,98291
10H	0,00027102	0,741577	0,871826
14H	$1,0908 \cdot 10^{-5}$	0,792725	0,895996
16H	$5,3048 \cdot 10^{-6}$	0,761963	0,913208
18H	$1,6689 \cdot 10^{-6}$	0,806519	0,901367
19H	$8,1062 \cdot 10^{-6}$	0,77002	0,875244
20H _a	$< 5,9605 \cdot 10^{-8}$		
20H _b	$6,1989 \cdot 10^{-6}$	0,761597	0,892212
21T	$1,7881 \cdot 10^{-7}$	0,69812	0,974854
21H ₂	$1,1921 \cdot 10^{-7}$	0,714355	0,989014
27H _a	$5,9605 \cdot 10^{-8}$	0,751831	0,913574
27H _b	$1,4901 \cdot 10^{-6}$	0,676514	0,937988
33H	$< 5,9605 \cdot 10^{-8}$		
33T	$< 5,9605 \cdot 10^{-8}$		
34H	$2,3842 \cdot 10^{-7}$	0,731689	0,910522
36H _a	$< 5,9605 \cdot 10^{-8}$		
36H _b	$< 5,9605 \cdot 10^{-8}$		
39H	$1,1921 \cdot 10^{-7}$	0,740723	0,911011
40H	$5,9605 \cdot 10^{-8}$	0,732666	0,912109
54H	$< 5,9605 \cdot 10^{-8}$		
55H	$5,9605 \cdot 10^{-8}$	0,757324	0,880737
57H	$< 5,9605 \cdot 10^{-8}$		
81H	$< 5,9605 \cdot 10^{-8}$		
9R	0,08887595	0,507812	0,500122
15R	0,02516186	0,501343	0,525879
21R	0,00863135	0,502441	0,63623
24R	0,00039709	0,63623	0,950439
27R	0,0043754	0,587402	0,692871
33R	0,00205553	0,606934	0,743896
39R	0,0013206	0,567993	0,825684
45R _a	0,00011504	0,741943	0,872559
45R _b	$< 5,9605 \cdot 10^{-8}$		
48R	$5,3585 \cdot 10^{-5}$	0,724731	0,88623
51R _a	0,00043696	0,661255	0,833618
51R _b	0,00055486	0,734375	0,782471
57R	0,0004124	0,625977	0,874023
66R ₍₁₎	$1,7881 \cdot 10^{-6}$	0,739136	0,908325
66R ₍₂₎	$< 5,9605 \cdot 10^{-8}$		
69R _a	0,00013471	0,682373	0,874878
69R _b	$< 5,9605 \cdot 10^{-8}$		
72R	$6,7949 \cdot 10^{-6}$	0,724365	0,916504
75R	$8,3447 \cdot 10^{-7}$	0,765869	0,898438
84R	$2,3842 \cdot 10^{-7}$	0,742432	0,913574
87R	$5,9187 \cdot 10^{-5}$	0,687256	0,885132
90R	$< 5,9605 \cdot 10^{-8}$		
93R	$3,4213 \cdot 10^{-5}$	0,628174	0,93689
96R _a	$5,9605 \cdot 10^{-8}$	0,69519	0,943237
96R _b	$< 5,9605 \cdot 10^{-8}$		
99R	$< 5,9605 \cdot 10^{-8}$		
102R	$1,7881 \cdot 10^{-7}$	0,678223	0,940674
105R	$3,165 \cdot 10^{-5}$	0,689697	0,890381
111R	$5,5015 \cdot 10^{-5}$	0,664429	0,894287
120R	$< 5,9605 \cdot 10^{-8}$		
123R	$2,1279 \cdot 10^{-5}$	0,691162	0,893555
126R	$< 5,9605 \cdot 10^{-8}$		
129R	$3,8326 \cdot 10^{-5}$	0,667969	0,895874
132R ₁	$< 5,9605 \cdot 10^{-8}$		
129R ₂	$< 5,9605 \cdot 10^{-8}$		
135R ₁	$< 5,9605 \cdot 10^{-8}$		
135R ₂	$< 5,9605 \cdot 10^{-8}$		
141R	$1,3053 \cdot 10^{-5}$	0,691772	0,894897
147R ₁	$2,9266 \cdot 10^{-5}$	0,669922	0,896729
147R ₂	$5,9605 \cdot 10^{-8}$	0,735229	0,901123
150R ₁	$5,9605 \cdot 10^{-8}$	0,764038	0,890625
150R ₂	$5,9605 \cdot 10^{-8}$	0,767212	0,89563

Tableau III.1. Abondance relative et coordonnées des "nez de poissons" des polytypes connus de longueur inférieure ou égale à 50 dans le plan (λ_1, λ_2).



**Figure III.10. Localisation des ombres directes
des polytypes connus de longueur inférieure ou égale à 50
dans le plan (K, K_+) .**

Les points noirs délimitent le coin inférieur droit des ombres directes correspondantes.

réactionnels adsorbés, caractéristiques en CVD/CVI, sont encore plus délicats à définir, mais il ne doivent pas être négligeables.

Conclusion.

Le **modèle dynamique** basé sur l'**itération** des **endomorphismes en dent de scie** a été étudié sous l'aspect combinatoire pour rendre compte du phénomène physique de la croissance de **polytypes** du carbure de silicium en CVD/CVI. Celui-ci présente une **richesse de comportements** extrêmement importante : en fait, on a démontré qu'il existe toujours un de ces endomorphismes correspondant à **n'importe quelle séquence** polytypique donnée.

En fait, le système dynamique employé révèle un caractère indéniable d'**universalité**. De plus, il présente une **algèbre des itinéraires** sous-jacente qui est plus simple que celle du "gap map". Un résultat important est que toutes les **routes vers le chaos** sont déduites de l'application répétée du seul théorème T1. La représentation bidimensionnelle a permis de saisir avec plus de facilité les fondements de ces routes. Sans doute peut-elle aider à la compréhension de la théorie des **renormalisations**, ainsi que d'autres problèmes de la théorie des systèmes dynamiques discrets.

Chapitre quatre :

**ETUDE PAR LA METHODE DES "CLUSTERS" DES FON-
DEMENTS PHYSIQUES DU MODELE DE CROISSANCE DE
POLYTYPES DU SiC.**

IV. ETUDE PAR LA METHODE DES "CLUSTERS" DES FONDEMENTS PHYSIQUES DU MODELE DE CROIS- SANCE DE POLYTYPES DU SiC.

Introduction.

Le modèle développé aux chapitres précédents est validé sur la base de longueurs de liaisons pour différents polytypes simples, obtenues par simulation *ab initio* à pseudopotentiel [22], dont les résultats sont cohérents avec les quelques mesures effectuées par diffraction des rayons X [18-20] et avec les spectres de RMN du ^{29}Si de ces polytypes [25-28]. Cependant, plusieurs questions restent à résoudre. En particulier, le nombre de valeurs dont on dispose est extrêmement faible, et l'on souhaite améliorer la connaissance de l'endomorphisme $f : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^2$ liant les distances interatomiques. De plus, on ne dispose pas de **données énergétiques** spécifiques permettant de montrer sans équivoque l'existence d'un passage de la forme **h** à la forme **k** lorsqu'on fait varier les distances interatomiques. Enfin, le rôle des paramètres tels que la température et la pression doit être éclairci.

Il a donc été envisagé d'effectuer des simulations sur des **clusters** (amas moléculaires), constitués d'un morceau de carbure de silicium entouré d'atomes d'hydrogène pour satisfaire les valences des atomes de silicium et carbone périphériques. Le principe de cette approche est d'essayer d'**extrapoler** à l'infini les résultats obtenus en faisant croître la **taille** des clusters. En se plaçant dans une hypothèse simple d'équilibre thermodynamique **local** (dans ce cas, restreint à la

dernière bicouche), on a procédé à des calculs d'**énergie totale** sur ces amas, avec des distances interatomiques idéales, puis on a permis des relaxations atomiques dans les directions de déformations possibles dans le solide. Ainsi on peut obtenir :

- Des énergies de relaxation pour des bicouches similaires, mais d'orientations différentes ;
- Des longueurs de liaisons interatomiques après relaxation.

Ces grandeurs seront étudiées en fonction des distances interatomiques de la ou des bicouches inférieures. Ceci permet de déterminer si les distances interatomiques (et donc les déformations relatives des bicouches) sont critiques dans le **choix énergétique** entre les deux orientations possibles des bicouches nouvelles lors de la croissance, et de quelle façon elles interviennent dans un modèle dynamique d'empilement bicouche par bicouche.

IV.1. Méthodologie de l'approche cluster.

IV.1.a) Méthodes de calcul.

Les clusters étudiés ont de 14 à 98 atomes lourds. Les deux plus gros d'entre eux mesurent environ $23 \times 14,5 \times 5,5 \text{ \AA}^3$ et $17 \times 11,5 \times 8,5 \text{ \AA}^3$. Etant donné le nombre d'atomes dans ces clusters, il n'est pas possible d'utiliser des méthodes de calcul *ab initio* qui soient performantes. On utilise plutôt des **méthodes semi-empiriques** où les intégrales (correspondant aux termes d'Hamiltonien de recouvrement et biélectroniques) sont tabulées. Lorsqu'on dépasse un nombre d'atomes de 10, les méthodes *ab initio* sont soit trop imprécises, soit trop coûteuses en temps de calcul : en effet, on sait qu'il est nécessaire d'utiliser un grand nombre d'orbitales atomiques (O.A.) de base (en théorie une infinité) pour mener à

bien une approche *ab initio*, et que le temps de calcul croît comme le carré de la taille de cette base. Les calculs ont donc été effectués grâce au logiciel **AMPAC** version 2.14 installé au CIRCE et adapté par D. LIOTARD, du Laboratoire de Physico-Chimie Théorique de l'Université de Bordeaux I, et qui est le plus performant à l'heure actuelle en matière de calcul semi-empirique. La validation du logiciel a été effectuée par comparaison avec un logiciel basé sur une approche strictement *ab-initio* (GAUSSIAN 88 [56]) et avec des valeurs expérimentales déterminées par spectroscopie de diffraction d'électrons [57] sur la molécule $\text{H}_3\text{Si-CH}_3$ en conformation éclipsée ou décalée, et en optimisant toutes les distances interatomiques. Comme les groupes CH_3 et SiH_3 présentent une libre rotation relative à 300 K, les valeurs expérimentales données correspondent à la fois aux deux conformations.

Le tableau IV.1 montre la comparaison entre les résultats obtenus avec AMPAC et avec GAUSSIAN 88 en prenant deux bases différentes d'orbitales atomiques, sur les distances interatomiques après relaxation, les différences de chaleurs de formation, et les charges portées par chaque type d'atome. On constate que les valeurs des charges portées par Si et C, ainsi que de la distance Si-C, sont trop grandes d'après GAUSSIAN 88 : cette approche a tendance à voir la molécule comme trop polarisée ; cependant, l'augmentation du nombre d'O. A. de base fait tendre ces grandeurs vers des valeurs plus réalistes.

IV.1.b) Géométrie des clusters.

Il a été essayé d'approcher le solide en croissance, c'est-à-dire l'ensemble bicouche(s) superficielle(s)-bicouche nouvelle par des paires de clusters au nombre identique d'atomes, l'un où la bicouche nouvelle est en orientation **h** et l'autre où elle est en orientation **k**. Ont été étudiés principalement des clusters à deux bicouches, pour lesquels des séries régu-

	AMPAC 2.14	GAUSSIAN 88 (base de 34 O. A.)	GAUSSIAN 88 (base de 46 O. A.)	Mesures expé- rimentales *
Eclipsé (h)				
distance Si - C (Å)	1,886	1,933	1,907	
distance Si - H (Å)	1,492	1,495	1,478	
distance C - H (Å)	1,092	1,082	1,084	
Charge sur le Si	+ 0,448 e	+ 0,899 e	+ 0,689 e	
Charge sur le C	- 0,278 e	- 0,858 e	- 0,793 e	
Décalé (k)				
distance Si - C (Å)	1,880	1,923	1,894	1,857 ± 0,007*
distance Si - H (Å)	1,492	1,495	1,478	1,48 ± 0,02*
distance C - H (Å)	1,092	1,083	1,085	1,09 ± 0,02*
Charge sur le Si	+ 0,449 e	+ 0,895 e	+ 0,682 e	+ 0,33**
Charge sur le C	- 0,277 e	- 0,846 e	- 0,778 e	- 0,33**
Différence entre les énergies totales $E_h - E_k$ (kJ/paire SiC)	5,189	4,938	6,380	

Tableau IV.1 : Comparaison des résultats de différentes approches numériques.

* d'après [57]

** d'après [1], au sujet du caractère partiellement ionique du SiC.

lières suffisamment grandes ont pu être établies : celles-ci ont permis, par extrapolation vers l'infini, d'obtenir des valeurs des grandeurs géométriques et énergétiques les plus pertinentes. Des clusters à trois bicouches ont été également étudiés, mais dans ce cas, la croissance très rapide du nombre d'atomes dans les séries ne permet pas d'effectuer des extrapolations aussi fiables. La figure IV.1 montre un exemple de paire de clusters à deux bicouches.

La géométrie des clusters a obéi à certaines contraintes :

- Toutes les valences sont satisfaites par des liaisons avec des atomes d'hydrogène périphériques (en général, vu la taille réduite des clusters, on compte environ 1 H pour 1 atome "lourd" – *i. e.* Si ou C) : en effet, la présence de liaisons pendantes peut déformer de façon importante la géométrie locale et l'état électronique des atomes lourds.

- 2 hydrogènes doivent être distants d'au moins 2Å, pour éviter que leurs répulsions stériques viennent apporter une erreur indésirable dans les résultats.

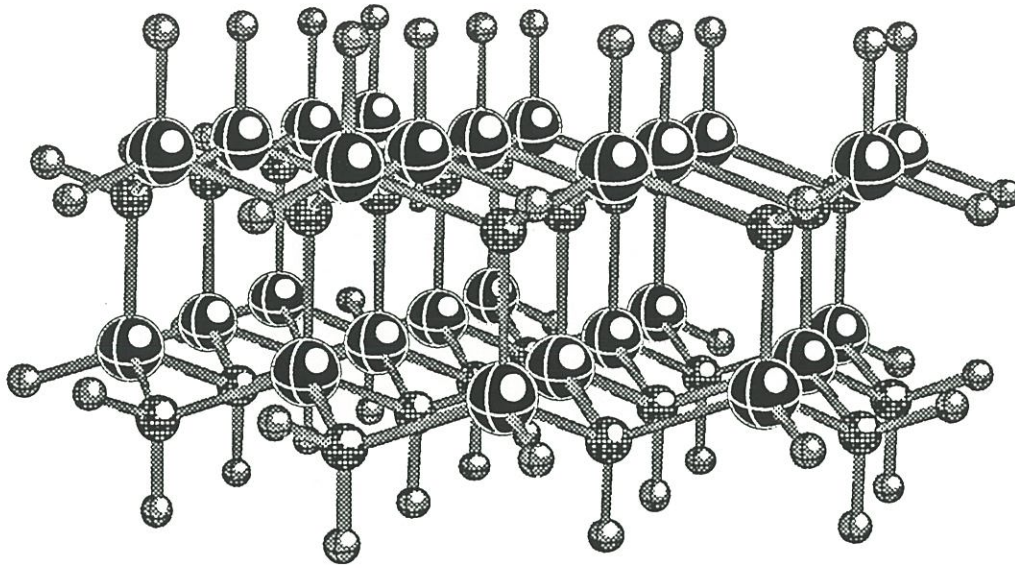
- Pour que les formes **h** et **k** soient directement comparables, elles doivent présenter le même nombre d'atomes et le même nombre de liaisons inter-bicouches en **h** et en **k**.

IV.1.c) Grandeurs observées.

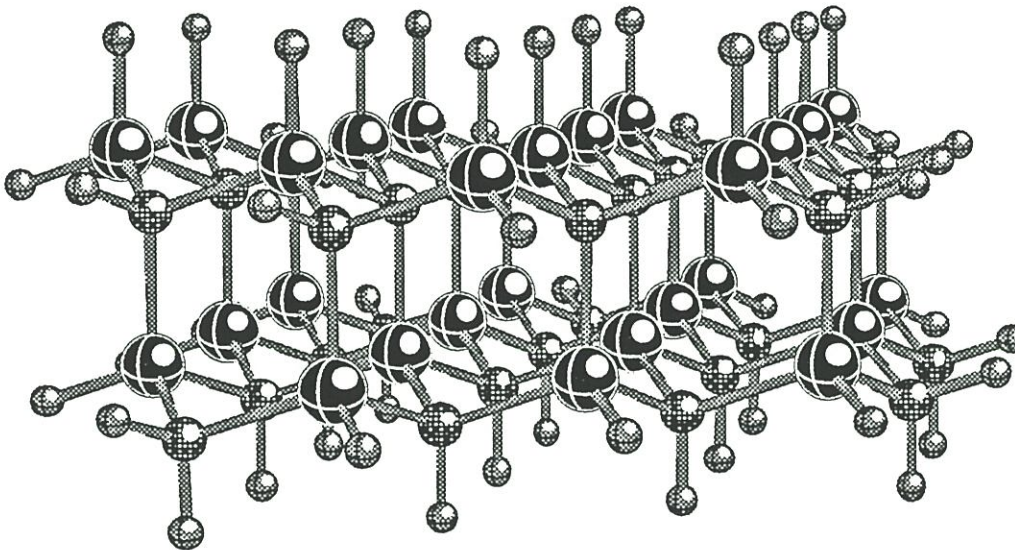
Les clusters à trois bicouches qui ont été étudiés présentent toujours une orientation **h** de la couche moyenne vis-à-vis de la couche inférieure.

Pour reprendre rigoureusement les conventions exposées au paragraphe précédent, on a besoin d'au moins trois bicouches pour défi

Figure IV.1 : Deux clusters reproduisant les deux orientations possibles de la bicouche supérieure.

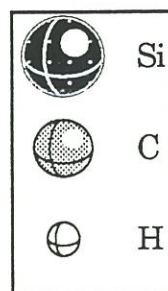


a) en orientation h



b) en orientation k.

Légende :



nir les distances intercouches L_n et L_{n+1} , ainsi que les distances intracouches l_n et l_{n+1} (on ne considère pas l_{n-1} , ni même U_n car ces variables n'entrent pas explicitement dans le modèle développé aux chapitres précédents). Cependant, certains calculs ont été faits avec deux bicouches seulement : dans ce cas, seule l'influence de l_n est étudiée, puisque L_n n'est pas définie pour un tel cluster. L'absence de L_n , qui *a priori* ne doit pas être un paramètre aussi important que l_n , est compensée par la possibilité d'avoir plus d'atomes par bicouche.

$E_{n+1,h}$ et $E_{n+1,k}$ sont les **chaleurs de formation** des clusters hexagonal et cubique, après relaxations des bicouches de Si et de C de la bicouche supérieure. Ces chaleurs de formation ne sont pas à proprement parler les énergies totales, mais les **différences** entre l'énergie totale de chaque cluster et l'énergie de tous les atomes éloignés à une distance infinie les uns des autres. Elles sont donc comparables d'un cluster à l'autre, puisqu'il y a le même nombre d'atomes constituants : la différence d'énergie totale entre **h** et **k** est égale à la différence de chaleurs de formation. Pour comparer deux clusters de taille différente, on utilisera le **rapport** de ces chaleurs de formation avec le nombre de paires d'atomes lourds de la dernière bicouche (puisque celle-ci est concernée au premier chef) : mais comme la chaleur de formation inclut la présence de liaisons avec des atomes d'hydrogène, le rapport de celle-ci au nombre d'atomes lourds augmentera forcément avec le rapport entre le nombre d'hydrogènes périphériques et ce même nombre d'atomes lourds. En d'autres termes, plus le cluster sera grand, moins la participation des atomes d'hydrogène sera sensible dans la chaleur de formation.

Toutefois, le logiciel AMPAC fournit aussi des estimations de l'**énergie totale**, qui est la somme de l'énergie électronique (terme négatif) et les répulsions entre tous les ions (terme positif). Elle est d'environ -250

eV par paire Si-C, ce qui est comparable aux données de Cheng et al. [22]. Les différences énergétiques entre \mathbf{h} et \mathbf{k} sont, dans cette unité, de l'ordre de 20 meV/paire Si-C, en **accord qualitatif** avec les données de ces mêmes auteurs. Il est à noter que cette différence, si elle représente seulement 0,1% de l'énergie totale, représente par contre de 2 à 3% de la chaleur de formation.

De façon à garder une cohérence avec l'approche du chapitre II, les relaxations sont permises uniquement **selon la direction de croissance**, pour correspondre aux **degrés de liberté effectifs** dans le solide. Il est ainsi fait abstraction de nombreux degrés de libertés effectifs dans la dernière couche, correspondant à d'éventuelles reconstructions ou même à des effets de contraction dus à la taille finie des clusters. Cette limitation importante n'est pas très réaliste pour décrire la croissance, mais elle permet de ne garder que deux variables pour caractériser chaque bicouche. Pour évaluer l'énergie et les paramètres de relaxation de chaque cluster, on procède de la manière suivante :

- On détermine, dans un premier temps, une géométrie initiale, où les atomes de la bicouche supérieure ont des angles de liaison idéaux.

- En gardant fixes toutes les grandeurs géométriques des bicouches inférieures, on laisse évoluer les longueurs L_{n+1} et l_{n+1} de la bicouche supérieure, en lui imposant un paramètre \mathbf{a} égal à celui de la bicouche précédente (**condition d'épitaxie**). Une fois l'énergie minimisée (réalisation de l'**équilibre thermodynamique local**), on obtient simultanément les distances interatomiques de la nouvelle bicouche et l'énergie E_{n+1} du cluster ainsi obtenu.

Les calculs ont donc permis de déterminer les énergies $E_{n+1,h}$ et $E_{n+1,k}$ et les déformations $l_{n+1,h}$, $l_{n+1,k}$, $L_{n+1,h}$ et $L_{n+1,k}$, pour des valeurs données de L_n , de l_n , ainsi que de a .

IV.2. Résultats de l'approche cluster.

IV.2.1 – Influence de la taille des clusters.

IV.2.1.a) Evolution de la différence énergétique entre h et k.

Les **chaleurs de formation** en **h** et en **k** ont été évaluées pour un grand nombre de clusters, avec des paramètres fixés $l_n = L_n = a\sqrt{6}/4 = 1,87 \text{ \AA}$ (ce qui laisse des angles de liaison idéaux dans les bicouches inférieures). Comme indiqué à la figure IV.2a), la chaleur de formation ramenée au nombre de moles de SiC augmente en valeur absolue. Pour 49 atomes par bicouche, **on est loin d'avoir convergé vers une valeur limite**, ce qui montre que l'on ne reproduit qu'imparfaitement les phénomènes de croissance du solide.

A la figure IV.3b), on a porté la **différence** $\Delta E = E_{n+1,h} - E_{n+1,k}$ en fonction de la taille. Cette différence est toujours **positive** avec les paramètres utilisés (donc **k** est préféré à **h**), mais on constate une **tendance à la diminution**. Plus on se rapproche du solide, moins les énergies des deux orientations diffèrent.

IV.3.1.b) Extrapolation sur une série régulière de clusters.

A la vue des figures IV.2a) et b), il apparaît que, si l'on peut reconnaître une évolution qualitative globale, il n'est pas possible d'effectuer une extrapolation fiable : il y a une trop grande dispersion des résultats, essentiellement due aux différences de forme des clusters – certains sont allongés, d'autres sont plus "ronds", etc.... Cependant, parmi tous ceux-ci, certains peuvent être regroupés en séries, correspondant à une

augmentation régulière de la taille, à partir d'un motif de base. Une de ces séries est particulièrement intéressante : elle est formée de clusters à deux bicouches et en forme de losange. Pour deux bicouches, les calculs ont pu être effectués sur quatre termes dont la taille augmente régulièrement ; pour trois bicouches, les trois premiers ont pu être évalués. Cette série est décrite au tableau IV.2. De façon à quantifier l'évolution vers le solide, trois grandeurs sont utilisées : (i) le nombre de paires Si-C par bicouches, qui sert de mesure de leur surface, (ii) le rapport H/SiC entre le nombre d'hydrogènes périphériques et le nombre de paires Si-C, et (iii) le rapport L/SiC entre le nombre de liaisons Si-C et le nombre de paires Si-C de la dernière bicouche.

Il est très facile, pour cette série, de retrouver la loi de récurrence permettant de donner le nombre de paires d'atomes Si-C par bicouche. En effet, soit i l'index de cette série, et N_i le nombre d'atomes. Sur les 4 premiers termes N_1, N_2, N_3 et N_4 , on trouve que les différences successives $\Delta_i = N_i - N_{i-1}$ sont 5, 7, 9, c'est-à-dire $5 + (i-2) \times 2$, d'où la formule de récurrence suivante :

$$N_i = N_{i-1} + 5 + (i-2) \times 2$$

La sommation de tous les termes de N_1 à N_i permet de donner l'expression générale de N_i :

$$N_i = N_1 + 5(i-1) + \frac{(i-1)(i-2)}{2} \times 2$$

soit encore, avec $N_1 = 3,5$:

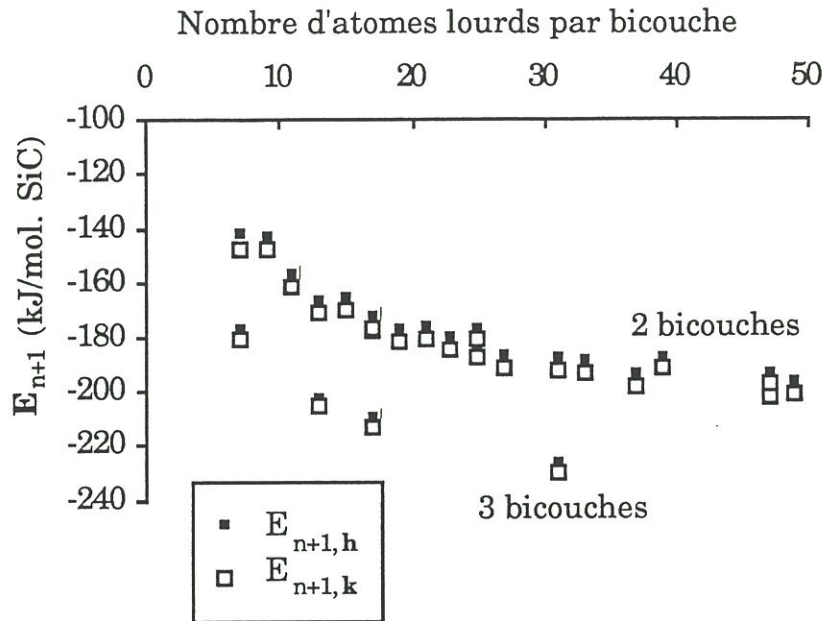
$$N_i = 0,5 + 2i + i^2$$

De même, on montre que le nombre d'hydrogènes périphériques H_i et le nombre de liaisons L_i obéissent aux lois suivantes :

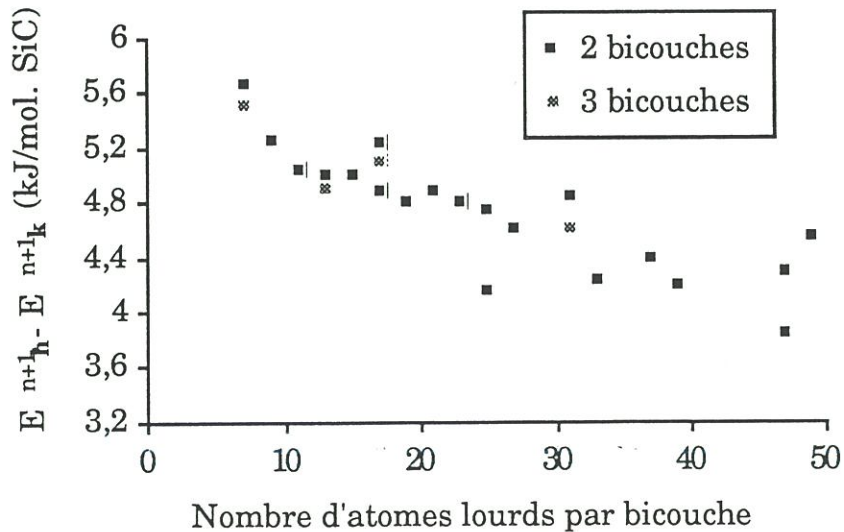
$$H_i = 10 + 8i + i^2$$

Figure IV.2 : Evolution avec la taille.

Les clusters ont deux ou trois bicouches. $l_n = a\sqrt{6}/4 = 1,87 \text{ \AA}$.



a) Evolution de la chaleur de formation (rapportée au nombre de moles de paires d'atomes)



b) Evolution de la différence d'énergie entre les orientations h et k.

$$\text{et } L_i = 9 + 12i + 3,5i^2$$

L'expression de ces lois permet de trouver facilement les limites, pour i tendant vers l'infini, des rapports H/SiC et L/SiC :

$$\left(\frac{H}{\text{SiC}} \right)_{\infty} = \lim_{i \rightarrow \infty} \frac{H_i}{N_i} = \frac{i^2}{i^2} = 1$$

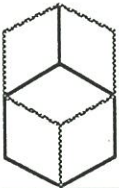
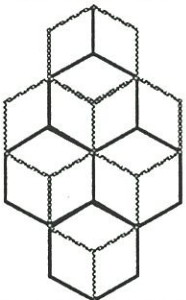
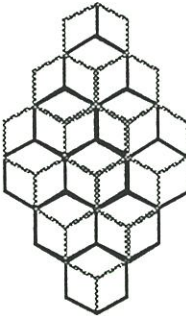
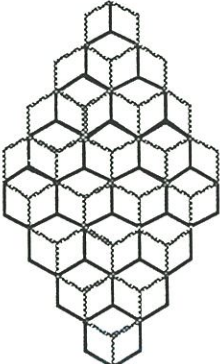
$$\left(\frac{L}{\text{SiC}} \right)_{\infty} = \lim_{i \rightarrow \infty} \frac{L_i}{N_i} = \frac{3,5i^2}{i^2} = 3,5$$

La valeur de L/SiC pour le quatrième terme est de 3,122, ce qui est encore éloigné de la limite, mais le fait que l'on ait une série régulière permet de compenser cette imperfection.

A la figure IV.3, on a porté ΔE_i , la **différence énergétique absolue** (*i. e.* non rapportée au nombre de paires Si-C par bicouche) entre **h** et **k**, en fonction de l'**index** i de la série (*i. e.* 1 pour le premier cluster, 2 pour le second, etc...). En considérant les quatre termes de la série de clusters à deux bicouches, il apparaît clairement que ΔE_i suit une loi du second degré en i . Une **régression polynomiale** donne les coefficients du polynôme du second degré $\Delta E_i \equiv A + Bi + Ci^2$; l'erreur de cette régression est négligeable ($R^2 = 1$). On peut donc **extrapoler à l'infini** au moyen de cette expression analytique.

Le nombre N_i de paires d'atomes Si-C par bicouche est aussi donné par un polynôme du second degré en i ; par conséquent, la différence énergétique rapportée au nombre de paires Si-C est, comme son nom l'indique, le rapport entre ΔE_i et N_i . Lorsque i devient grand, on approche ce rapport, comme précédemment, par le rapport des termes du plus haut degré :

$$\frac{\Delta E}{\text{SiC}} = \lim_{i \rightarrow \infty} \left(\frac{\Delta E_i}{N_i} \right) = \frac{2,8820i^2}{i^2} = 2,8820 \text{ kJ/mol. SiC.}$$

Nombre d'atomes par bicouche et géométrie	Nombre de paires Si-C dans la dernière bicouche	Nombre total d'atomes H dans la dernière bicouche	Nombre de liaisons Si-C dans la dernière bicouche	Rapport H/paires(Si+C) *	Rapport liaisons Si-C/paires(Si+C) **
7 atomes 	3,5	10	9	2,858	2,572
17 atomes 	8,5	19	24,5	2,236	2,882
31 atomes 	15,5	30	47	1,936	3,032
49 atomes 	24,5	43	76,5	1,756	3,122

* Tend vers 1 pour des plans infinis.

** Tend vers 3,5 pour des plans infinis.

Tableau IV.2 : Description de la série de clusters à deux ou trois bicouches en forme de losange, correspondant à une croissance bidimensionnelle.

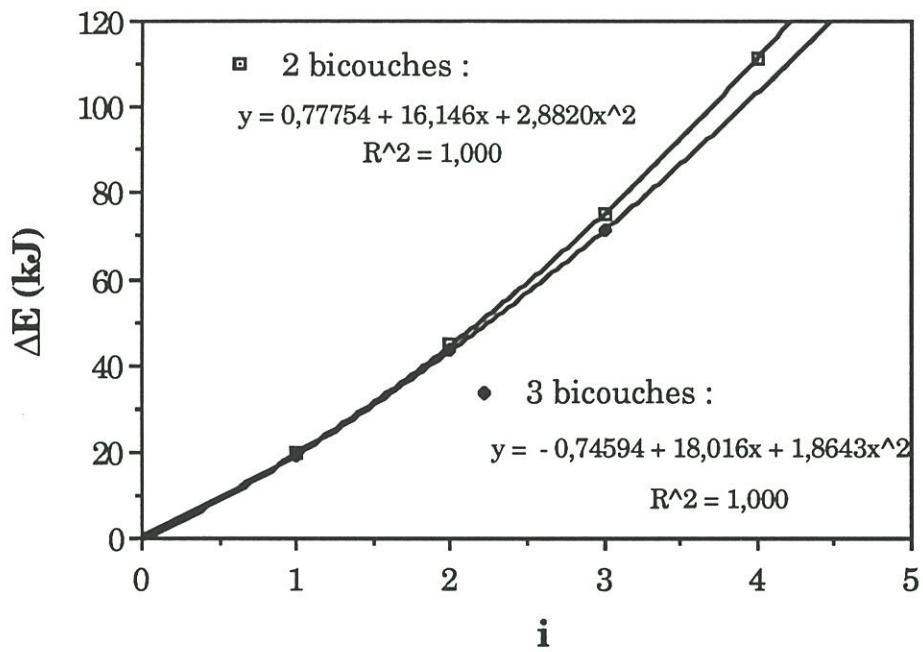


Figure IV.3 : Evolution de la différence énergétique absolue entre h et k pour la série de clusters du tableau IV.2.

La petitesse de l'erreur sur la régression (environ 0,1%) induit à employer cette méthode de façon systématique dans la suite. En premier lieu, et bien que ce soit discutable à cause du manque de points, elle peut être appliquée au cas de la série à trois bicouches, dont le comportement est peu différent de celui de la série précédente, ainsi qu'on peut le voir sur le diagramme de la figure IV.3.

Dans ce cas, on trouve une valeur limite pour $\Delta E/\text{SiC}$ de 1,8643 kJ/mol SiC, ce qui est assez nettement plus bas. On peut en conclure que la bicouche sous-jacente à la surface présente une influence non négligeable sur la bicouche en formation, et que sa présence tend à faire **diminuer** la différence énergétique entre **h** et **k**.

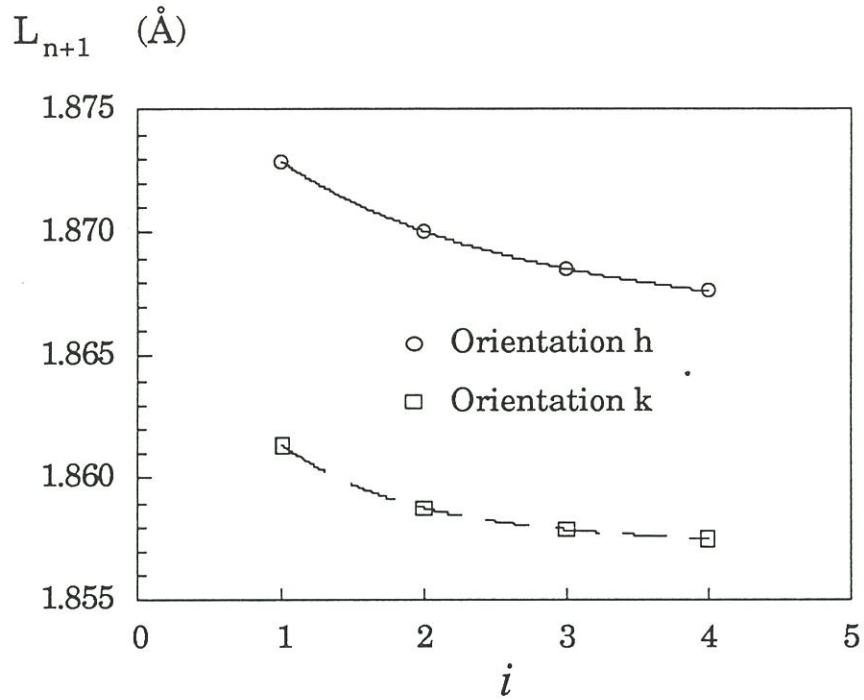
IV.2.1.c) Evolution des longueurs L_{n+1} et l_{n+1} .

Les figures IV.4 a) et b) montrent respectivement l'évolution de L_{n+1} et de l_{n+1} pour la série régulière de clusters à deux bicouches, en orientation **h** et **k**. Il apparaît très nettement que ces longueurs tendent régulièrement et asymptotiquement vers des **valeurs limites**. De façon à déterminer avec le plus de précision possible ces valeurs, une **expression analytique** des longueurs en fonction de i a été cherchée ; comme il y a convergence vers une asymptote, on a essayé un développement limité au second ordre en $1/i$, soit :

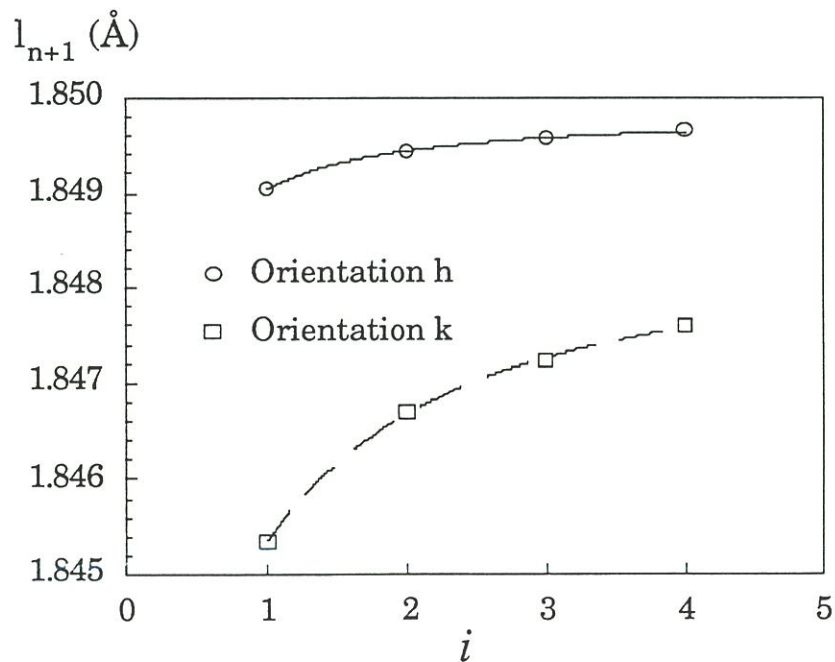
$$L_{n+1} \text{ ou } l_{n+1} \equiv A + \frac{B}{i} + \frac{C}{i^2}$$

La régression utilise donc trois paramètres, dont le plus important est A, puisqu'il donne la valeur extrapolée à l'infini des longueurs. Les résultats de ces régressions sont regroupés au tableau IV.3a), et les courbes correspondantes sont indiquées aux figures IV.4a) et b).

Figure IV.4 : Evolution des distances interatomiques de la bicouche supérieure après relaxation.



a) Evolution de L_{n+1}



b) Evolution de l_{n+1}

Tableau IV.3 : Coefficients de la régression sur les longueurs L_{n+1} et l_{n+1} en h et en k, suivant l'équation :

$$\text{Longueur} \equiv A + \frac{B}{i} + \frac{C}{i^2}$$

	A (Å) (valeur limite)	B (Å)	C (Å)	R
$L_{n+1,h}$	1,8645	0,013820	-0,005428	0,999982
$L_{n+1,k}$	1,8563	0,004818	0,000232	0,999908
$l_{n+1,h}$	1,8499	-0,000837	$1,423 \cdot 10^{-5}$	0,999987
$l_{n+1,k}$	1,8486	-0.004552	0.001270	0.999771

a) Clusters à deux bicouches.

R est le coefficient d'ajustement de la régression (R = 1 si la régression coïncide exactement).

	A (Å) (valeur limite)	B (Å)	C (Å)
$L_{n+1,h}$	1.8691	0.027097	-0.018333
$L_{n+1,k}$	1.8603	0.011329	-0.006877
$l_{n+1,h}$	1.8491	-0.001103	0.000398
$l_{n+1,k}$	1.8483	-0.007973	0.005362

b) Clusters à trois bicouches.

Comme pour les différences énergétiques absolues, la régression a été appliquée sur la série de clusters à trois bicouches, donnant des valeurs limites de longueurs assez proches : L_{n+1} est augmenté de 10^{-3} Å, et l_{n+1} reste sensiblement identique.

Les valeurs des variables l_{n+1} et L_{n+1} , sont telles que la déformation relative δ_{n+1} , telle qu'elle est définie au chapitre II, est bien positive. Elle est de l'ordre de 0,6 % en **k** et de 1,0 % en **h**, ce qui est cohérent avec les résultats de [22] exposés aux chapitres précédents. Par ailleurs, si L_{n+1} décroît assez fortement avec la taille, l_{n+1} y est peu sensible, ce qui entraîne une diminution de δ_{n+1} .

En résumé :

Une **augmentation** de la surface des bicouches provoque :

- une **augmentation** légère de l_{n+1} ,
- une **diminution** de L_{n+1} ,
- une **diminution** de δ_{n+1} ,
- une **diminution** de l'écart énergétique entre **h** et **k** (**k** est de moins en moins favorisé).

Une **augmentation** du nombre de bicouches provoque :

- une **augmentation** légère de L_{n+1} et très légère de l_{n+1} ,
- une **diminution** de l'écart énergétique entre **h** et **k** (**k** est de moins en moins favorisé).

Cette première approche indique, si on lit les résultats au pied de la lettre, que la forme **k** serait toujours préférée énergétiquement

au moment de la croissance. C'est ce qui est soutenu par certains auteurs, sur des bases expérimentales [58-60] ou théoriques [38,61,62], bien que l'abondance de polytypes désordonnés obtenus en CVD et CVI tende à réfuter ce fait. Il est cependant visible que, lorsque l'on s'approche du solide, les orientations **h** et **k** sont de plus en plus proches, énergétiquement parlant.

Nous allons voir, dans les paragraphes suivants, que l'on peut se rapprocher d'un **croisement** des énergies des deux formes, en faisant simplement varier les paramètres cristallographiques de la bicouche supérieure. Ce fait est essentiel pour la description de la croissance de polytypes variés du carbure de silicium par le modèle présenté.

IV.2.2 – Influence du paramètre de maille **a**.

Les analyses aux rayons X [18-21], ainsi que les calculs de relaxation portant sur la maille entière [22], indiquent que le paramètre **a** (en convention hexagonale) est variable d'une structure à l'autre. Il importe donc d'étudier son influence sur les énergies des bicouches **h** et **k**. En effet, ce peut être un paramètre déterminant dans le passage d'un régime de croissance à un autre, ou au moins dans le régime initial de croissance sur un substrat donné : en effet, une augmentation de ce paramètre peut simuler une augmentation de la température de la surface ou une diminution de la pression.

On a étudié, sur la série de clusters à deux bicouches, l'influence d'une contraction des distances interatomiques dans le plan perpendiculaire à la direction de croissance en réduisant le paramètre **a** (ou une expansion si **a** augmente), et en posant $l_n = 1,87 \text{ \AA}$. Les résultats concernant les clusters à deux bicouches sont présentés aux figures IV.5 et 6.

Les **énergies totales** $E_{n+1,h}$ et $E_{n+1,k}$ varient en fonction du carré du paramètre de maille, comme on le voit aisément à la figure IV.5a), mais leur **différence** varie linéairement, avec une assez forte pente positive, comme indiqué à la figure IV.5b). En extrapolant la droite, on trouve que $E_{n+1,h} = E_{n+1,k}$ pour $a\sqrt{6}/4 = l_n = 1,739 \text{ \AA}$, valeur peu réaliste dans le cas du SiC. La même extrapolation, pour les clusters à 3 bicouches, mène à une valeur de $1,775 \text{ \AA}$. Une augmentation de taille semble donc faire augmenter la valeur critique, et la rapprocher des valeurs expérimentales de $1,87\text{-}1,91 \text{ \AA}$. Il n'est donc pas invraisemblable d'imaginer que les énergies de formation des bicouches **h** et **k** soient **très voisines dans le solide** en croissance, et que la modification d'une autre grandeur, comme l_n , permettent de faire passer facilement d'une forme à l'autre.

Les **distances interatomiques** de la bicouche supérieure ont un comportement similaire en **h** et en **k**. Lorsque **a** diminue, l_{n+1} diminue rapidement de façon linéaire (pente = $\pm 3/4$), et L_{n+1} diminue moins rapidement de façon linéaire (pente = $\pm 1/2$). La déformation δ_{n+1} reste positive pour les valeurs explorées, mais tend à diminuer lorsque $a\sqrt{6}/4$ augmente.

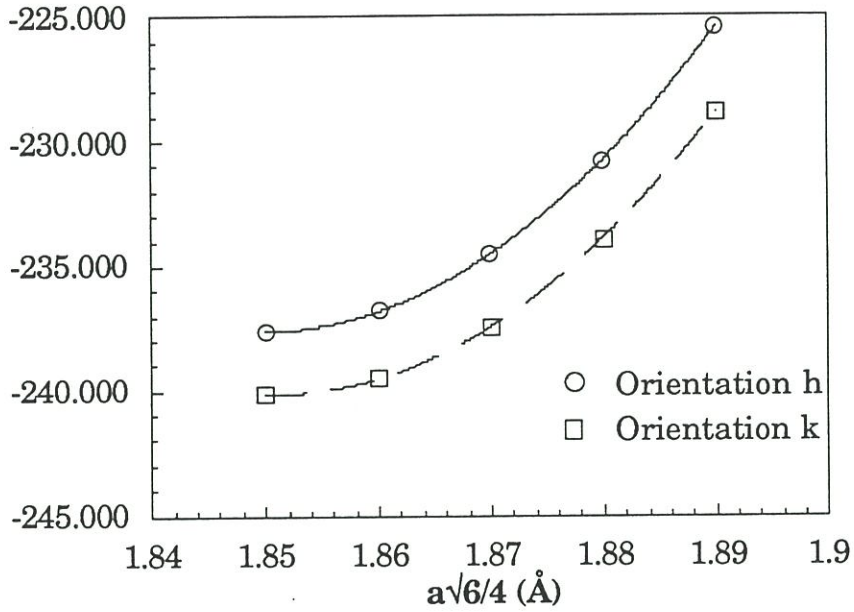
En résumé, une **augmentation** de **a** provoque :

- une **augmentation** de l_{n+1} et de L_{n+1} ;
- une **diminution** de δ_{n+1} ;
- une **favorisation** de la forme **k**.

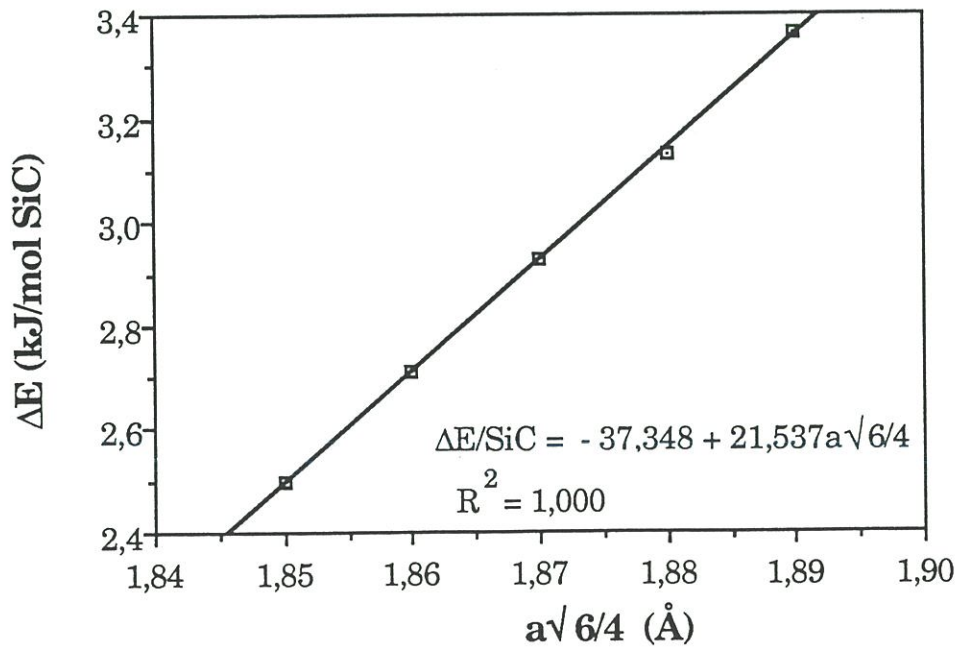
Figure IV.5 : Variation du paramètre de maille a. Les valeurs sont extrapolées sur la série de clusters à deux bicouches.

On a toujours $l_n = 1,87 \text{ \AA}$.

Chaleur de formation (kJ/mol SiC)



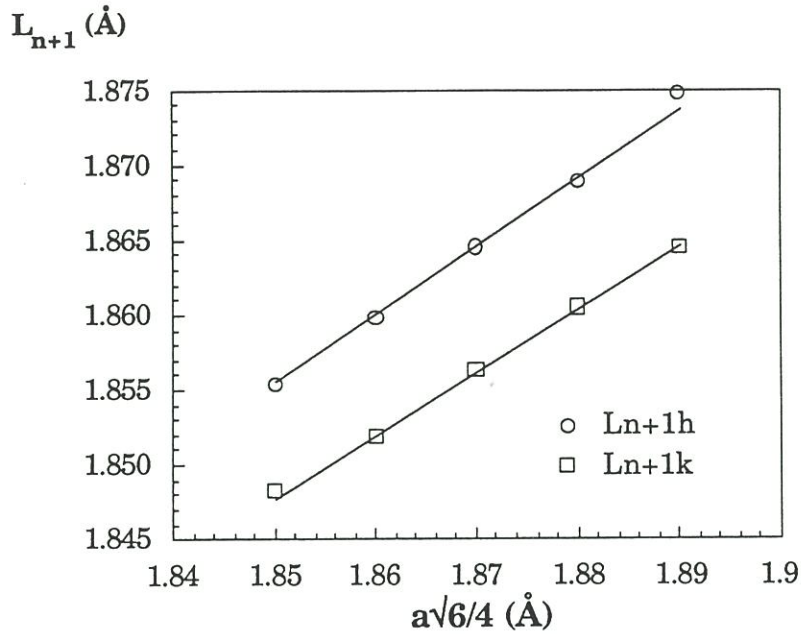
a) Evolution de $E_{n+1,h}$ et $E_{n+1,k}$.



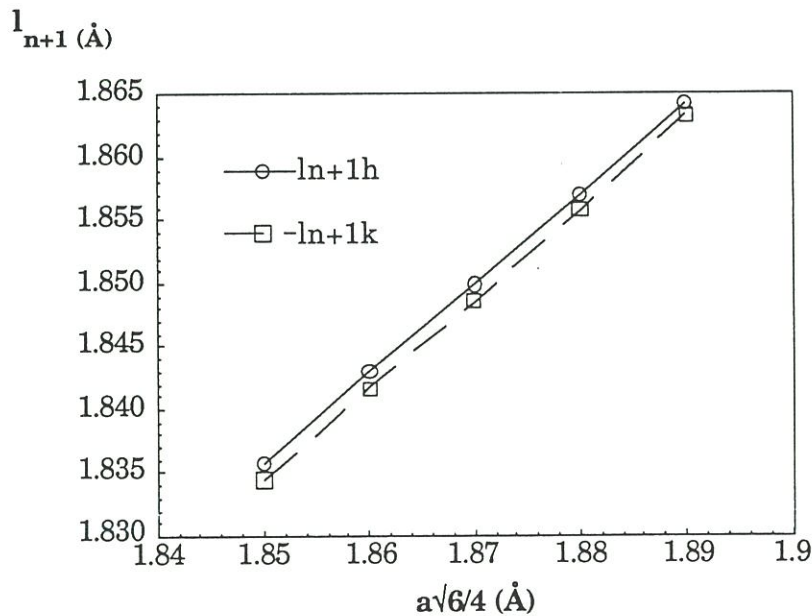
b) Evolution de $\Delta E = E_{n+1,h} - E_{n+1,k}$.

Figure IV.6 : Variation des distances interatomiques de la bicouche supérieure en fonction de a.

Valeurs obtenues par extrapolation sur la série de clusters à deux bicouches.



a) Variation de L_{n+1}



b) Variation de l_{n+1}

De façon générale, il apparaît, sur les clusters étudiés, que le paramètre **a influence fortement** la différence énergétique entre **h** et **k**, ainsi que les distances l_{n+1} et L_{n+1} après relaxation. Un résultat intéressant est que le seuil entre **h** et **k** est franchi en diminuant **a** ; ce seuil se rapproche de valeurs réalistes lorsqu'on augmente le nombre de bicouches.

IV.2.3. Influence de l_n et de L_n .

Le modèle dynamique met en évidence une dépendance des distances interatomiques de la bicouche (n+1), ainsi que des énergies des orientations **h** et **k**, vis-à-vis des distances interatomiques de la bicouche n. Il s'agit donc, par l'approche cluster, de **confirmer** ces liens indispensables à la vérification du modèle.

A cause de sa proximité avec la bicouche supérieure, le facteur l_n est plus important que L_n ; c'est pourquoi on s'est permis de l'étudier séparément sur des clusters à deux bicouches (pour lesquels L_n n'est pas défini). On a fait varier l_n en gardant le paramètre **a** constant, ce qui fait donc varier simultanément les angles de liaison dans la bicouche *n*.

Aux figures IV.7 et 8 sont portés respectivement, pour des clusters à 2 bicouches, les variations avec l_n des **longueurs** l_{n+1} et L_{n+1} et de la **différence énergétique** $\Delta E = E_{n+1,h} - E_{n+1,k}$. Cette dernière grandeur **décroit** de façon **linéaire** lorsqu'on augmente l_n ; en extrapolant la droite, on obtient $E_{n+1,h} = E_{n+1,k}$ pour $l_n = 2,296 \text{ \AA}$, ce qui est trop grand vis-a-vis des valeurs expérimentales. Cependant, on note que cette valeur **diminue** lorsque le nombre de bicouches augmente : elle est de $2,1677 \text{ \AA}$ pour trois bicouches.

Quant aux longueurs l_{n+1} et L_{n+1} , on retrouve une égalité de comportement entre \mathbf{h} et \mathbf{k} , avec une décroissance forte de L_{n+1} lorsque l_n augmente. Pour l_{n+1} , il n'y a manifestement pas linéarité de comportement, mais les variations sont de l'ordre de l'erreur que l'on attribue aux régressions : il ne semble donc pas y avoir influence.

L'effet de L_n a été étudié sur les clusters à 3 bicouches. Il s'avère peu important dans la zone de paramètres employés, ce qui ne surprend pas outre mesure, puisqu'il traduit l'influence d'atomes de la bicouche (n-1) sur la bicouche (n+1). On note une diminution linéaire de la différence énergétique lorsque L_n augmente, et une évolution non-monotone pour les longueurs calculées (figures IV.10a) et b)).

Il a été tenté de traduire en termes de **déformations relatives** les influences des longueurs. Lorsque l_n diminue avec L_n fixé ou lorsque L_n augmente avec l_n fixé, on a une augmentation de δ_n en suivant des droites du plan (L_n, l_n) , comme indiqué à la figure IV.11, où l'on a porté également la direction suivant laquelle les valeurs de [22] s'organisent (cf. Fig. II.2). Aux figures IV.12a) et b), la relation entre δ_{n+1} en \mathbf{h} et en \mathbf{k} et δ_n est tracée dans les cas respectifs où seuls l_n ou L_n évoluent. Les variations avec l_n induisent un comportement quasi-linéaire avec une pente positive de #1 en \mathbf{h} et de #0,6 en \mathbf{k} , tandis qu'elles varient beaucoup moins fort dans le cas où seul L_n évolue. Trois remarques sont à faire :

(i) la dépendance est bien croissante dans le domaine où les δ sont positifs, comme au chapitre II ;

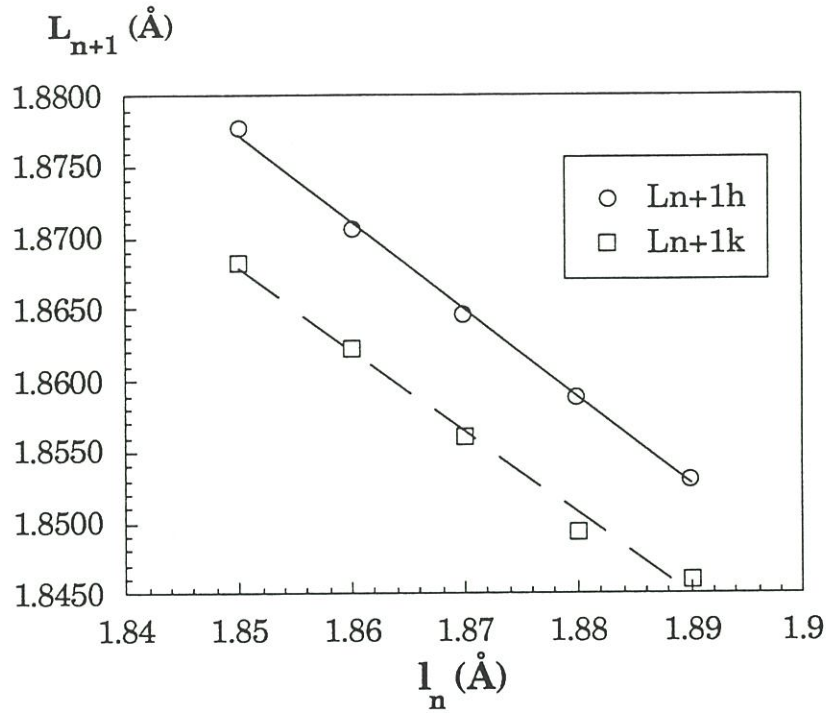
(ii) les pentes sont assez fortes, surtout à la figure IV.12a) (il est à rappeler que la production de séquences d'orientations non constantes est aussi liée à l'existence d'une pente supérieure à 1 au point d'intersection avec la première bissectrice) ;

(iii) les comportements en \mathbf{h} et en \mathbf{k} sont assez distincts l'un de l'autre.

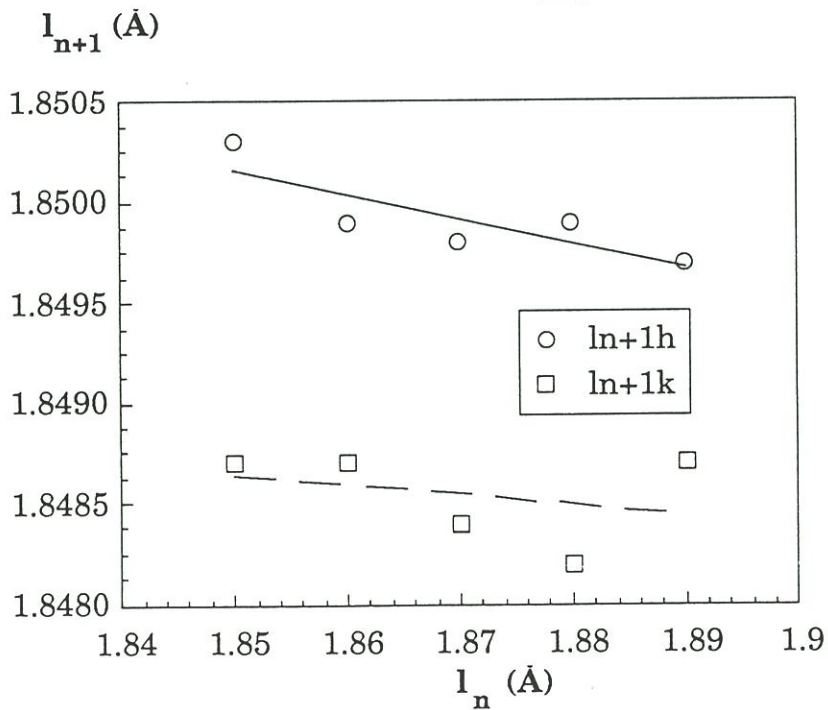
Figure IV.7 : Influence de l_n .

Séries de clusters à deux bicouches.

$$a\sqrt{6/4} = 1,87 \text{ \AA}.$$



a) Evolution de L_{n+1} .



b) Evolution de l_{n+1} .

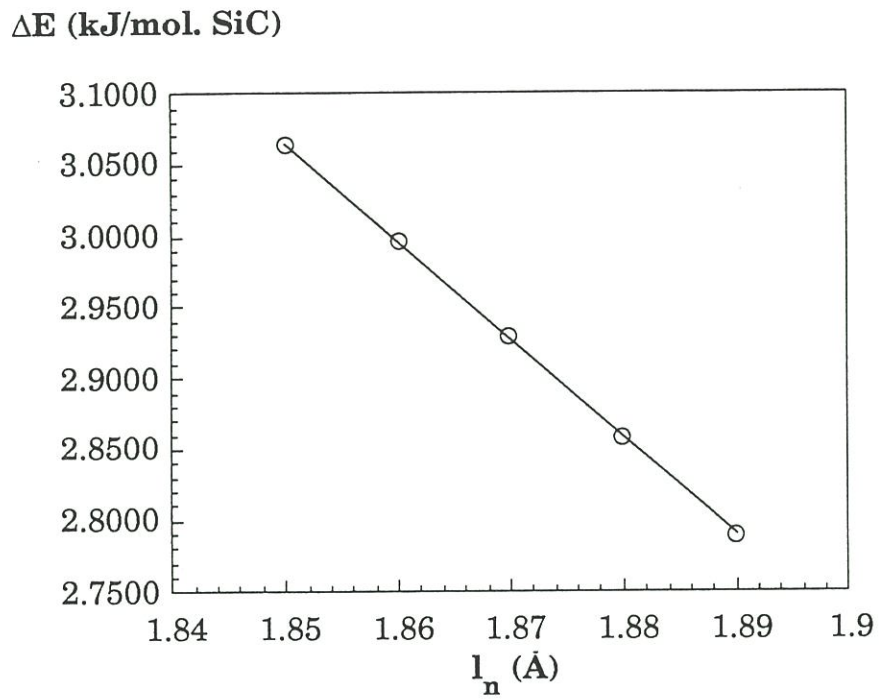


Figure IV.8 : Evolution de la différence énergétique ΔE en fonction de l_n .

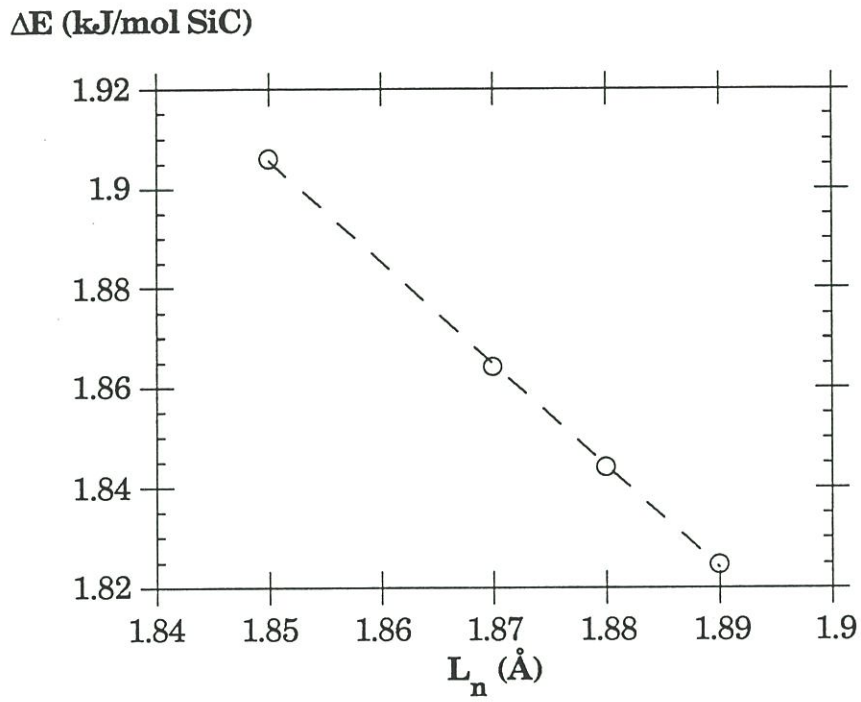


Fig. IV.9 : Evolution de la différence $\Delta E = E_{n+1,h} - E_{n+1,k}$ en fonction de L_n .

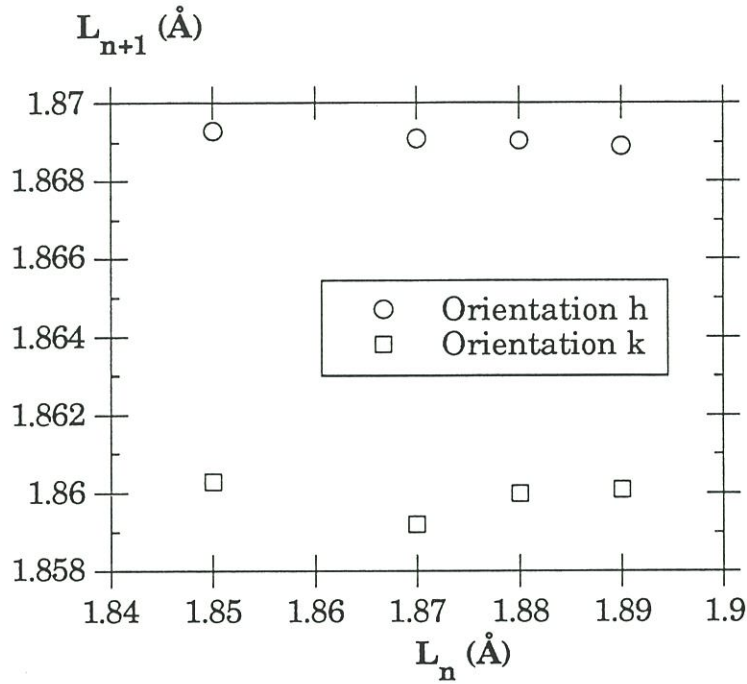
Valeurs extrapolées sur la série de clusters à 3 bicouches.

$$l_n = a\sqrt{6}/4 = 1,87 \text{ \AA}.$$

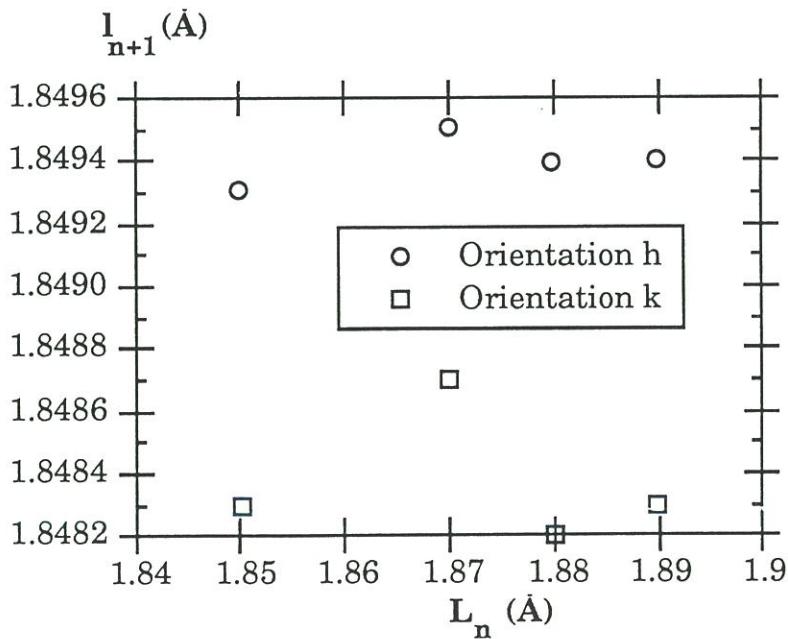
Fig. IV.10 : Evolution des longueurs de la couche supérieure en fonction de L_n .

Valeurs extrapolées sur la série de clusters à 3 bicouches.

$$l_n = a\sqrt{6}/4 = 1,87 \text{ \AA}.$$



a) Evolution de L_{n+1} .



b) Evolution de l_{n+1} .

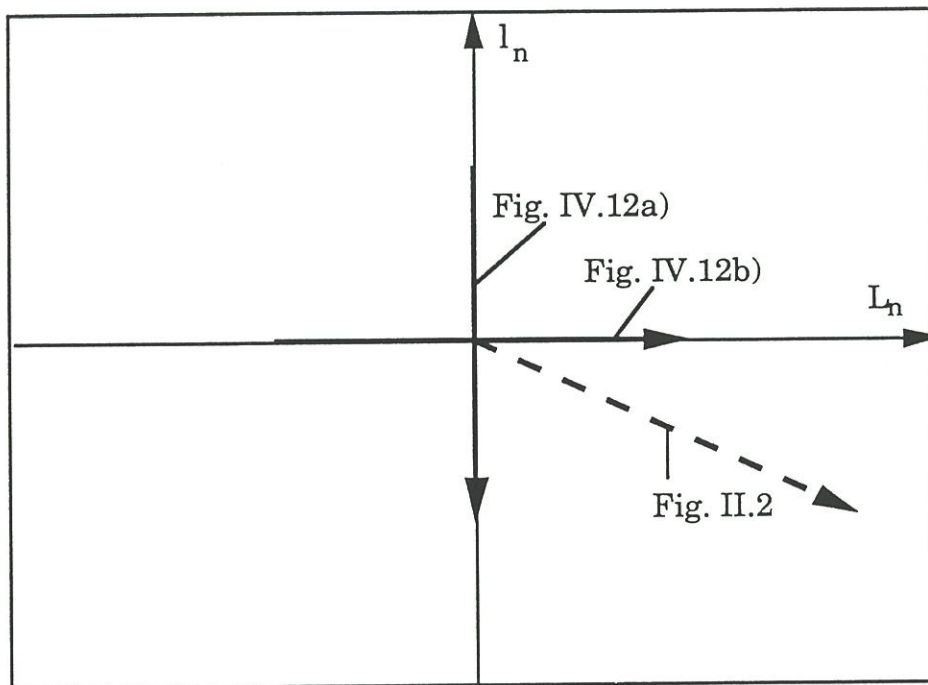
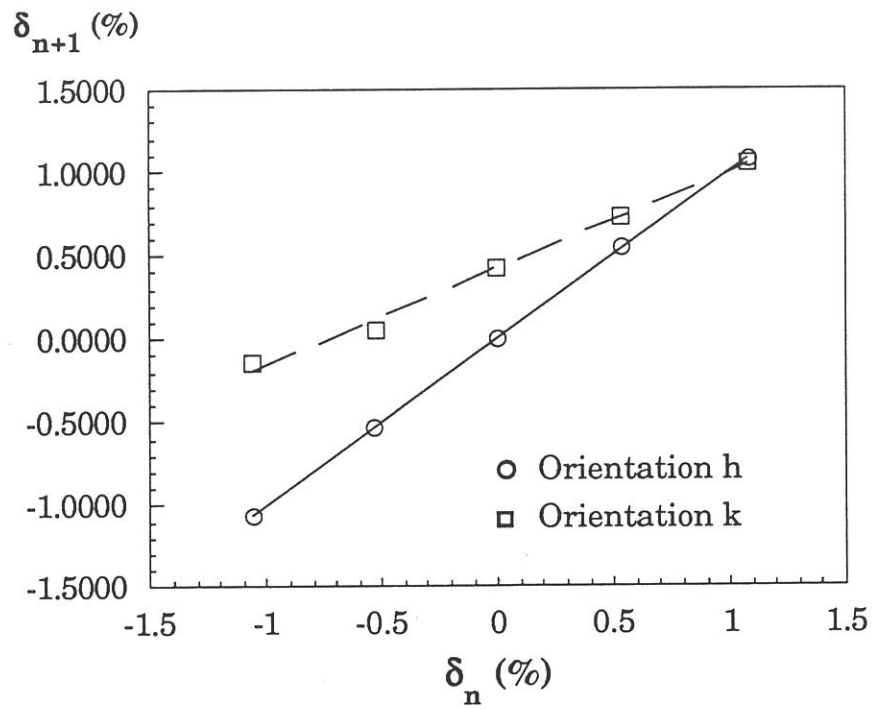
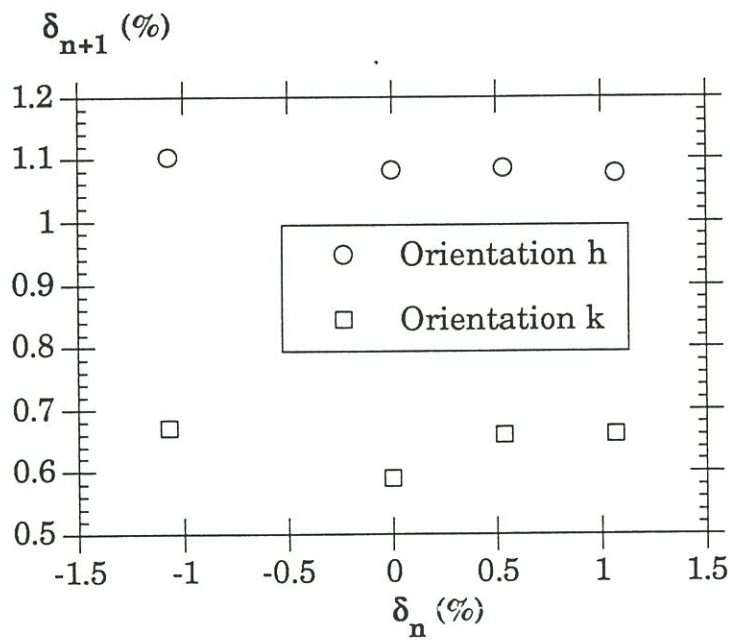


Figure IV.11 : Déplacements dans le plan (L_n, l_n) correspondant aux figures IV.12 a) et b).

Les flèches donnent le sens d'augmentation de δ_n .

Figure IV.12 : Relation entre δ_{n+1} et δ_n en h et en k.a) en faisant varier uniquement l_n .b) en faisant varier uniquement L_n .

Conclusion.

Le calcul, par le logiciel semi-empirique AMPAC, des **chaleurs de formation** de **clusters** formés de **bicouches de SiC**, après relaxation de la bicouche supérieure en position **h** ou **k**, a permis d'évaluer des grandeurs directement nécessaires à la confirmation du **modèle dynamique de croissance** des polytypes du SiC. Pour ce faire, le cadre des relaxations a été volontairement limité aux degrés de liberté effectifs dans le solide (condition d'épitaxie respectée, pas de reconstructions de surface). Les grandeurs pertinentes ont été évaluées par **extrapolation** à l'infini sur la base de **séries régulières de clusters**. En **accord global** avec les **ordres de grandeur** déterminés pour le solide infini par Cheng et al. [22], les résultats montrent que :

- les **déformations axiales** (*i.e.* dans la direction de croissance) des bicouches **h** sont **supérieures** aux déformations des bicouches **k** ;

- l'**orientation k** semble toujours **favorisée** (sur le critère de la différence entre les chaleurs de formation après relaxation) par rapport à l'orientation **h** lorsqu'on n'a que deux ou trois bicouches, mais que l'augmentation du nombre de bicouches diminue sensiblement l'écart énergétique entre les deux ;

- les **paramètres cristallins** de la bicouche de surface **influent** effectivement sur l'écart énergétique entre les orientations **h** et **k** de la bicouche en formation, ainsi que sur ses paramètres cristallins.

Sur ce dernier point, le nombre de bicouches des clusters employés est **trop faible** pour décrire précisément cette influence dans le cas d'un solide semi-infini. Cependant, on peut avancer que les énergies de la

bicouche **h** et de la bicouche **k** sont **très proches** lors de l'inclusion à la surface, et que le simple jeu des paramètres cristallographiques de cette surface peut faire passer d'une orientation à l'autre. D'autres types de modélisations [38] indiquent que la présence de reconstructions de surface a tendance à favoriser l'orientation **h**, ce qui peut être aussi un autre facteur décisif.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE.

Le **polytypisme** du **carbure de silicium** a été présenté, en mettant l'accent sur la **croissance** de polytypes en **CVD/CVI**. Ce phénomène, appelé aussi **polymorphisme unidimensionnel**, peut être décrit en termes d'**empilement** de couches biatomiques (**bicouches Si-C**) dans une direction perpendiculaire à l'axe de croissance du cristal, et présentant un **choix** entre deux orientations relatives possibles d'une bicouche au-dessus de la précédente. Ce choix d'orientation est à identifier avec l'isométrie éclipsé-décalé de la molécule d'éthane. Un polytype donné est caractérisé par une **séquence d'orientations**, le long de la direction de croissance. Il existe de nombreux polytypes, présentant des séquences **périodiques** de petite ou grande longueur, mais aussi des séquences **chaotiques**, c'est-à-dire où l'on ne peut déceler de périodicité.

Pour modéliser l'apparition de polytypes **périodiques** aussi bien que de polytypes **désordonnés**, il a été proposé un **modèle dynamique** discret, basé sur l'**itération** (répétition) d'une fonction, reliant les **déformations** relatives de chaque **bicouche Si-C** avec les déformations et l'**orientation** de la bicouche suivante. L'hypothèse de base de cette approche est que, au cours de la croissance, la **formation** de la nouvelle bicouche est essentiellement **contrôlée** par la **nature** de la surface. Comme cette nouvelle bicouche devient la nouvelle surface, le processus se répète bicouche après bicouche. On a utilisé une hypothèse supplémentaire d'**équilibre thermodynamique local** : la nouvelle bicouche peut se relaxer complètement lorsqu'elle se forme, alors que les réarrangements

profonds ne sont pas permis. Cette hypothèse est justifiée par le fait que la température à laquelle s'effectue la CVD ou la CVI (# 1000°C) est bien inférieure au point de fusion du SiC (T_d # 2500°C). La relaxation de la nouvelle bicouche est plus ou moins favorisée, suivant la nature des **interactions** entre bicouches, qui portent au moins jusqu'au **troisième voisin**. Ainsi la déformation de la bicouche servant de surface peut-elle favoriser l'une ou l'autre orientation relative possible de la nouvelle bicouche. Les déformations sont considérées comme formant une **suite récurrente** de laquelle la suite des orientations est déduite.

Sur la base de résultats de calculs *ab-initio* à pseudopotentiel effectués sur quelques polytypes périodiques simples [22], une **fonction** de récurrence reliant les déformations relatives δ_{n+1} de la nouvelle bicouche aux déformations relatives δ_n de la bicouche précédente a été déterminée. La fonction en question appartient à la famille des fonctions "**en dent de scie**", c'est-à-dire qu'elle est formée de deux branches croissantes et continues séparées par une discontinuité ; chaque branche correspond à une orientation donnée de la bicouche de surface.

Les **propriétés dynamiques** de l'itération des fonctions en dent de scie ont été étudiées en détail, révélant que **n'importe quelle séquence d'orientations** peut être décrite par ces itérations. C'est la première fois qu'une modélisation permet, malgré sa simplicité, d'**englober** totalement - sur un plan qualitatif - la **réalité** du polytypisme.

Il est à signaler que le modèle mathématique employé possède un intérêt propre en tant que **système dynamique discret**. En effet, son applicabilité dépasse largement le cadre du cas du polytypisme du SiC, puisque l'on sait qu'il existe de nombreux **systèmes dynamiques continus** dont les sections de Poincaré donnent des applications de premier retour discontinues [45]. Par ailleurs, la simplicité de l'**algèbre des itinéraires**

raires sous-jacente à son **diagramme de bifurcations** en fait un outil intéressant pour l'étude mathématique de nombreux phénomènes dynamiques.

L'accord avec l'expérience souffre d'un manque de données précises sur la **physique** du processus, mais aussi d'un excès de **simplification** (en particulier le fait de n'utiliser qu'une seule variable dynamique). Pour y remédier, on a effectué des **simulations** donnant l'**énergie totale** de **clusters** représentant une bicouche en formation sur la surface, en tenant compte de toutes les **interactions** entre deux bicouches successives, et en n'autorisant que les relaxations possibles dans le SiC solide. Ceci a permis de confirmer qualitativement l'**influence** des déformations de la surface sur l'orientation et les déformations de la nouvelle bicouche ; le rôle du **paramètre transversal** de maille du support de croissance a alors pu être envisagé, en tant que premier lien avec les **paramètres de contrôle** comme la **température** et la **pression**.

Le rôle d'autres paramètres de contrôle du processus reste à étudier avec des modélisations plus fines, où l'on propose d'introduire des **phénomènes supplémentaires**, parmi lesquels :

- l'étude de l'énergie des **phonons** dans de telles structures permet de mieux approcher l'influence de la température sur la stabilité relative des deux orientations.

- le comportement "horizontal" des atomes de la couche en formation (reconstructions de surface, croissance par inclusion à des marches, croissance en spirale, etc...),

- la nature exacte des **molécules réactives**,

- l'intervention d'**énergies d'activations** au lieu d'énergies de cohésion de couches dans le critère énergétique de choix entre les orientations.

C'est en palliant ces lacunes que l'on pourra **améliorer** ce modèle, en relation avec le polytypisme du SiC, mais aussi l'**étendre** à d'autres cas de polytypisme [63,64]. En effet, l'approche utilisée, à cause de sa simplicité, peut en fait être employée pour rendre compte de **n'importe quel cas** de polytypisme, pourvu qu'il apparaisse dans des **conditions** de croissance cristalline assez **éloignées de l'équilibre** thermodynamique (*à contrario*, les polytypes du ZnS, capables de se réarranger entièrement à température ambiante, sont bien mieux décrits par une théorie thermodynamique). Le cadre général de l'approche n'est pas restreint aux seules conditions opératoires de la CVD/CVI, mais aussi à toute méthode impliquant une **croissance couche par couche** du cristal. Il n'y a pas non plus de limitation à un choix binaire d'orientation (il pourrait être ternaire ou sénaire, comme dans les micas [64]), ni de limitation à un environnement fortement covalent comme c'est le cas dans le SiC, le Si pur ou le diamant), puisque cette approche est à la base une **description phénoménologique** : on ne fait que rendre compte du résultat de certaines interactions interatomiques, que l'on ne connaît pas *a priori*, mais que l'on peut essayer de mieux connaître par d'autres méthodes. En fait, l'approche employée peut déboucher sur une nouvelle méthode d'estimation de l'effet de ces interactions sur le plan de la dynamique de la croissance cristalline couche par couche.

Références

REFERENCES

- [1] "Polymorphism and Polytypism in Crystals", A. A. Verma and P. Krishna, Wiley, New York, (1966).
- [2] "Crystal Growth and Characterization of Polytype Structure", P. Krishna, Pergamon Press, New York (1983).
- [3] G. R. FISHER, P. BARNES, "Towards a Unified View of Silicon Carbide Polytypism", *Phil. Mag. B*, **61** (n°2) (1990), 217-236.
- [4] G. S. ZHDANOV, "Le symbole numérique des empilements compacts de sphères et son application dans la théorie des empilements compacts", *Compt. Rend. Acad. Sci. URSS*, **48** (1945), 43.
- [5] L. S. RAMSDELL, "Studies on Silicon Carbide", *Am. Mineralogist*, **32** (1947), 64-82.
- [6] T. NISHIDA, "Studies on Long-Period Polytypes of Silicon Carbide", *Min. J.*, **6** (n°4) (1971), 216-239.
- [7] M. YESSIK, S. SHINOZAKI, H. SATO, "Electron Microscopy of Long-Period Polytypes of SiC", *Acta Cryst.*, **A31** (1975), 764-768.
- [8] M. DUBEY, G. SINGH, G. VAN TENDELOO, "X-Ray Diffraction and Transmission Electron Microscopic Study of Extremely Large Period Polytypes in SiC", *Acta Cryst.*, **A33** (1977), 276-279.
- [9] S. R. SINGH, G. SINGH, "Lattice Imaging Studies on Intergrowth Structures of Silicon Carbide", *Acta Cryst.*, **A36** (1980), 779-784.
- [10] H. SATO, S. SHINOZAKI, "One-Dimensionally Disordered Structure and Polytypism in SiC", *Mat. Res. Bull.*, **10** (1975), 157.
- [11] S. SHINOZAKI, H. SATO, "Microstructure of SiC prepared by Chemical Vapor Deposition", *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (1978), 425.

- [12] S. SHINOZAKI, K. R. KINSMANN, "Aspects of 'One-Dimensional Disorder' in Silicon Carbide", *Acta Met.*, **26** (1978), 769.
- [13] S. SCHAMM, A. MAZEL, D. DORIGNAC, J. SEVELY, "Observation en microscopie électronique à haute résolution du polytypisme du SiC dans la matrice d'un composite SiC/SiC", in "*Matériaux Composites pour Applications à Hautes Températures*", AMAC/CODEMAC Bordeaux 1990, R. Naslain *et al.* eds (1990), 207.
- [14] S. SCHAMM, A. MAZEL, D. DORIGNAC, J. SEVELY, "HREM Identification of 'One-Dimensionally Disordered' Polytypes in the Silicon Carbide (CVI) Matrix of Silicon Carbide/Silicon Carbide Composites", *Microscopy, Microanalysis, Microstructure*, **2** (n°1) (1991)
- [15] E. FITZER, D. HEGEN, H. STROHMEIER, "Possibility of Gas Phase Impregnation with Silicon Carbide", *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.*, **17** (1980), 23.
- [16] D. P. STINTON, A. J. CAPUTO, R. A. LOWDEN, "Synthesis of Fiber-Reinforced SiC Composites by Chemical Vapor Infiltration", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65** (n°2) (1986), 347.
- [17] R. NASLAIN, F. LANGLAIS, "CVD Processing of Ceramic-Ceramic Composite Materials", in "*Tailoring Multiphase and Composite Ceramics*", R. E. Tressler *et al.* eds, *Mat. Sci. Res.*, **20** (1986), 145.
- [18] H. SCHULTZ, K. H. THIEMANN, "Structure Parameters and Polarity of the Wurzite Type Compounds SiC-2H and ZnO", *Solid State Comm.*, **32** (1979), 783-785.
- [19] A. H. GOMES DE MESQUITA, "Refinement of the Crystal Structure of SiC Type 6H", *Acta Cryst.*, **23** (1967), 610.
- [20] W. WELTNER Jr., "On Polytypism and Internal Rotation", *J. Chem. Phys.*, **51** (n°6) (1969), 2469-2483.
- [21] J. J. A. SHAW, V. HEINE, "The Nature of Interplanar Interactions in SiC Polytypes", *J. Phys.: Condens. Matter* **2** (1990), 4351-4361.

- [22] C. CHENG, V. HEINE, R. J. NEEDS, "Atomic Relaxation in Silicon Carbide Polytypes", *J. Phys.: Condens. Matter* **2** (1990), 5115-5134.
- [23] W. F. KNIPPENBERG, "Growth Phenomena in Silicon Carbide", *Philips Res. Rept.* **18** (1963), 161-274.
- [24] H. JAGODZINSKI, "One-Dimensional Disorder in Crystals and its Influence on X-Ray Diffraction. I. Calculation of the degree of Disorder from the X-Ray Intensity", *Acta Cryst.*, **2** (1949), 201-207.
- [25] J. R. GUTH, W. T. PETUSKEY, "Silicon-29 Magic Angle Sample Spinning Nuclear Magnetic Resonance Characterization of SiC Polytypes", *J. Phys. Chem.*, **91** (1987), 5361-5364.
- [26] J. S. HARTMAN, M. F. RICHARDSON, B. L. SHERRIFF, B.G. WINSBORROW, "Magic Angle Spinning NMR Studies of Silicon Carbide: Polytypes, Impurities, and Highly Inefficient Spin-Lattice Relaxation", *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987), 6059-6067.
- [27] D. C. APPERLEY, R. K. HARRIS, G. L. MARSHALL, D. P. THOMPSON, "Nuclear Magnetic Resonance Studies of Silicon Carbide Polytypes", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (n°4) (1991), 777-782.
- [28] M. O'KEEFFE, "Topological and Geometrical Characterization of Sites in Silicon Carbide Polytypes", *Chem. Mater.*, **3** (n°2) (1991) 332-335.
- [29] H. BAUMHAUER, "Über die Kristalle des Carborundums", *Z. Krist.*, **50** (1912), 33-39.
- [30] J. CHIN, P. K. GANTZEL, R. G. HUDSON, "The Structure of Chemical Vapor Deposited Silicon Carbide", *Thin Solid Films*, **40** (1977), 57-72.
- [31] L. S. RAMSDELL, J. A. KOHN, "Developments in Silicon Carbide Research", *Acta Cryst.*, **5** (1952), 215-224.
- [32] Gmelin Handbook of Chemistry, Si Suppl., **B2** (1989).

- [33] P.T.B. SCHAFFER, "A Review of the Structure of Silicon Carbide", *Acta Cryst.*, **B25** (1969), 477-488.
- [34] N. W. JEPPE, T. F. PAGE, "Polytypic Transformations in Silicon Carbide", *Progr. Crystal Growth Caract.*, **7** (1983), 259-307.
- [35] C. CHENG, V. HEINE, I. L. JONES, "Silicon Carbide Polytypes as Equilibrium Structures", *J. Phys.: Condensed Matter*, **2** (1990), 5097-5113.
- [36] G. D. PRICE, J. YEOMANS, "The Application of an ANNNI Model to Polytypic Behaviour", *Acta Cryst.*, **B40** (1984), 448-454.
- [37] W. K. BURTON, N. CABRERA, F. C. FRANK, "The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces", *Trans. Roy. Soc. London*, **A243** (1951), 299.
- [38] A. JOSIEK-BOUSSENOT, "Etude de la croissance de SiC dans les directions [111]c et [0001]h à l'aide de calculs d'énergie totale", Mémoire de DEA de Sciences des Matériaux, Université de Bordeaux I (1992).
- [39] D. GUO, J. S. HARTMANN, M. F. RICHARDSON, "Long-Range Shielding an NMR Chemical Shifts in Silicon Carbide Polytypes", *Can. J. Chem.*, **70** (1992), 700-702.
- [40] G. L. VIGNOLES, "Atomic Relaxation and Dynamical Generation of Ordered and Disordered Chemical Vapour Infiltration (CVI) SiC Polytypes", *J. Crystal Growth*, **118**(1992), 430-438.
- [41] R. M. MAY, "Simple Mathematical Models with Very Complicated Dynamics", *Nature*, **261** (1976), 459-467.
- [42] D. SINGER, "Stable Orbits and Bifurcations of Maps of the Interval", *SIAM J. Appl. Math.*, **35** (1978), 260.
- [43] J. GUCKENHEIMER, "Sensitive Dependence on Initial Conditions for One-Dimensional Maps", *Comm. Math. Phys.*, **70** (1979), 133-160.

- [44] P. COLLET, J. P. ECKMANN, "Iterated Maps on the Interval as Dynamical Systems", *Progress in Physics*, **1** (1980), A. Jaffe & D. Ruelle eds., Birkhäuser, Bâle.
- [45] M. C. DE SOUZA VIEIRA, E. LAZO, C. TSALLIS, "New Road to Chaos", *Phys. Rev. A*, **35** (1987) 945-948.
- [46] T. T. CHIA, B. L. TAN, "Results for the Discontinuous Logistic Map", *Phys. Rev. A*, **45** (1992), 8441-8449.
- [47] W.-M. ZHENG, L.-S. LU, "Boundary of Chaos for the Gap Map", *Comm. Theor. Phys.*, **15** (1991), 161-168.
- [48] M. J. FEIGENBAUM, "Quantitative Universality for a Class of Nonlinear Transformations", *J. Stat. Phys.*, **19** (1978), 25-52.
- [49] B. MANDELBROT, "Les objets fractals", 3e éd. (1989), Flammarion, Paris.
- [50] KAYE, B. H. "A random Walk Through Fractal Dimensions", 1ère éd. (1989), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, RFA - New York.
- [51] A. N. SHARKOVSKII, "Существование циклов непрерывного преобразования прямой в себя" (Coexistence de cycles d'un endomorphisme continu d'un segment sur lui-même), *Ukr. Mat. Zh.*, **16** (1964), 61-70.
- [52] M. METROPOLIS, M. L., P. R. STEIN, "On Finite Limit Sets for Transformations on the Unit Interval", *J. Comb. Theory (A)*, **15** (1973), 25-44.
- [53] S. ISOLA, A. POLITI, "Universal Encoding for Unimodal Maps", *J. Stat. Phys.*, **61** (1990), 263-291.
- [54] J. MILNOR, W. THURSTON, "Dynamical Systems", *Lect. Notes in Math.* n°1342 (1988), ed. J. C. Alexander, Springer, Berlin.
- [55] P. GRASSBERGER, I. PROCACCIA, "Measuring the Strangeness of Strange Attractors", *Physica*, **13D** (1984), 34.
- [56] GAUSSIAN 88, logiciel produit par M. J. FRISCH, M. HEAD-GORDON, H. B. SCHLEGEL, K. RAGHAVACHARI, J. S. BINKLEY, C. GONZALEZ, D. J. DEFREES, D. J. FOX, R. A.

WHITESIDE, R. SEEGER, C. F. MELIUS, J. BAKER, R. L. MARTIN, L. R. KAHN, J. J. P. STEWART, E. M. FLUDER, S. TOPIOL, J. A. POPLE, de Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA.

- [57] BOND, A. C., BROCKWAY, L. O., *Journal of the American Chemical Society*, (1954).
- [58] N. W. JEPPS, T. F. PAGE, "Polytypic transformations in silicon carbide", *Prog. Cryst. Growth Charact.*, **7** (1983), 259-307.
- [59] J. N. NESS, T. F. PAGE, "Polytype formation and transformation during the reaction-bonding of silicon carbide", *Bull. Minéral.*, **109** (1986), 151-161.
- [60] S. R. NUTT, "Defects in silicon carbide whiskers", *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (1984), 428-431.
- [61] S. R. NUTT, F. E. WAWNER, "Silicon carbide filaments: Microstructure", *J. Mater. Sci.*, **20** (1985), 1953-1961.
- [62] V. HEINE, C. CHENG, R. J. NEEDS, "The preference of silicon carbide in the metastable cubic form", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (1991), 2630-2633.
- [63] A. A. VERMA, P. KRISHNA, "Silicon Carbide and Other Polytypic Substances", p. 92-135 in "*Polymorphism and polytypism in crystals*" (1966), A. A. Verma & P. Krishna eds., Wiley, New York.
- [64] A. BARONNET, "Polytypism in Micas: a Survey with Emphasis on the Crystal Growth Aspect", *Current Topics in Materials Science*, **5** (1980), E. Kaldis ed., North-Holland, Amsterdam.
-

UN MODELE DYNAMIQUE SIMPLE POUR LA CROISSANCE DE POLYTYPES PERIODIQUES ET CHAOTIQUES DU SiC EN CVD ET CVI.

La génération de polytypes périodiques et chaotiques du SiC est décrite par un modèle dynamique discret basé sur la répétition d'une fonction reliant les déformations de la bicouche Si-C de surface d'une part et les déformations et l'orientation relative de la bicouche en formation d'autre part.

Une fonction simplifiée agissant sur une seule variable a pu être déterminée d'après les résultats d'études antérieures. L'étude combinatoire de ce modèle révèle qu'il peut produire n'importe quelle séquence polytypique, périodique ou désordonnée, grâce à la variation de deux paramètres. Les "routes vers le chaos" qui ont été mises en évidence dans le diagramme de bifurcations sont liées, malgré leur diversité apparente, à un théorème combinatoire unique.

Par ailleurs, la nature physique des interactions entre bicouches a été étudiée par une méthode de "clusters". L'influence des déformations de la bicouche de surface sur le choix d'orientation et les déformations de la bicouche nouvelle est confirmée.

UN MODEL DINAMIC SIMPLE PER LO CRÈIS DE POLITIPES PERIODICS E CAOTICS DEL SiC EN CVD E CVI.

La generacion de politipes periodics e caotics del SiC es descrita per un modèl dinamic discret basat sus la repeticion d'una foncion ligant las deformacions de la bijaça Si-C de susfàcia d'una part e las deformacions e l'orientacion relativa de la bijaça en formacion d'otra part.

Une foncion simplificada agissent sus sonque una variabla es estada determinada en seguir los resultats d'estudis anteriors. L'estudi combinatorial d'aqueste modèl muisha que pòt produire qualqua sequéncia politipica que siá, periodica o desordenada, mercés a la variacion de dos paramètres. Los "camins cap al caos" que son estats evidenciats dins lo diagram de bifurcacions son ligats, a malgrat de lor diversitat aparenta, a-n'un teorèm combinatorial unic.

D'otra part, la natura fisica de las interaccions entre bijaças es estada estudiada pel biais d'un metòde de "clusters" (clapasses atomics). L'influéncia de las deformacions de la bijaça de susfàcia sus la causida d'orientacion e mai las deformacions de la bijaça a venir es confirmada.

A SIMPLE DYNAMICAL MODEL FOR THE GROWTH OF PERIODIC AND CHAOTIC POLYTYPES IN CVD AND CVI SiC.

The generation of periodic and chaotic polytypes of SiC is described by means of a discrete dynamical model based on the repetition of a function linking the deformations of the surface Si-C bilayer on one hand, and the deformations and relative orientation of the growing bilayer on the other hand.

A simplified function acting on only one variable has been determined from results of former studies. The combinatorial study of this model reveals that it can produce any polytypic sequence, either periodic or disordered, by a variation of two parameters. The "routes to chaos" recognized in the bifurcation diagram are, despite their diversity, related to one central combinatorial theorem.

The physical bases of the model have been studied using a "cluster" method. The influence of the deformations of the surface bilayer on the orientation choice and the deformations of the new bilayer has been confirmed.

MOTS-CLES :

POLYTYPISME DU SiC
POLYTYPES DESORDONNES
MODELE DYNAMIQUE DISCRET
DEFORMATIONS DE BICOUCHES
Si-C
DIAGRAMME DE BIFURCATIONS
ROUTES VERS LE CHAOS
CLUSTERS
INTERACTIONS INTER-
BICOUCHES

MOTS-CLAUS :

POLITIPISME DEL SiC
POLITIPES DESORDENATS
MODEL DINAMIC DISCRET
DEFORMACIONS DE BIJAÇAS
Si-C
DIAGRAM DE BIFURCACIONS
CAMINS CAP AL CAÒS
CLUSTERS (CLAPASSES)
INTERACCIONS INTER-BIJAÇAS

KEYWORDS :

SiC POLYTYPISM
DISORDERED POLYTYPES
DISCRETE DYNAMICAL MODEL
SI-C BILAYER DEFORMATIONS
BIFURCATION DIAGRAM
ROADS TO CHAOS
CLUSTERS
INTER-BILAYER INTERACTIONS

UN MODELE DYNAMIQUE SIMPLE POUR LA CROISSANCE DE POLYTYPES PERIODIQUES ET CHAOTIQUES DU SiC EN CVD ET CVI.

La génération de polytypes périodiques et chaotiques du SiC est décrite par un modèle dynamique discret basé sur la répétition d'une fonction reliant les déformations de la bicouche Si-C de surface d'une part et les déformations et l'orientation relative de la bicouche en formation d'autre part.

Une fonction simplifiée agissant sur une seule variable a pu être déterminée d'après les résultats d'études antérieures. L'étude combinatoire de ce modèle révèle qu'il peut produire n'importe quelle séquence polytypique, périodique ou désordonnée, grâce à la variation de deux paramètres. Les "routes vers le chaos" qui ont été mises en évidence dans le diagramme de bifurcations sont liées, malgré leur diversité apparente, à un théorème combinatoire unique.

Par ailleurs, la nature physique des interactions entre bicouches a été étudiée par une méthode de "clusters". L'influence des déformations de la bicouche de surface sur le choix d'orientation et les déformations de la bicouche nouvelle est confirmée.

UN MODÈL DINAMIC SIMPLE PER LO CRÈIS DE POLITIPES PERIODICS E CAOTICS DEL SiC EN CVD E CVI.

La generacion de politipes periodics e caotics del SiC es descrita per un modèl dinamic discret basat sus la repeticion d'una foncion ligant las deformacions de la bijaça Si-C de susfàcia d'una part e las deformacions e l'orientacion relativa de la bijaça en formacion d'autra part.

Une foncion simplificada agissent sus sonque una variabla es estada determinada en seguir los resultats d'estudis anteriors. L'estudi combinatorial d'aqueste modèl muisha que pòt produire qualqua sequéncia politipica que siá, pèriodica o desordenada, mercés a la variacion de dos paramètres. Los "camins cap al caòs" que son estats evidenciats dins lo diagram de bifurcacions son ligats, a malgrat de lor diversitat aparenta, a-n'un teorèm combinatorial unic.

D'autra part, la natura fisica de las interaccions entre bijaças es estada estudiada pel biais d'un metòde de "clusters" (clapasses atomics). L'influéncia de las deformacions de la bijaça de susfàcia sus la causida d'orientacion e mai las deformacions de la bijaça a venir es confirmada.

A SIMPLE DYNAMICAL MODEL FOR THE GROWTH OF PERIODIC AND CHAOTIC POLYTYPES IN CVD AND CVI SiC.

The generation of periodic and chaotic polytypes of SiC is described by means of a discrete dynamical model based on the repetition of a function linking the deformations of the surface Si-C bilayer on one hand, and the deformations and relative orientation of the growing bilayer on the other hand.

A simplified function acting on only one variable has been determined from results of former studies. The combinatorial study of this model reveals that it can produce any polytypic sequence, either periodic or disordered, by a variation of two parameters. The "routes to chaos" recognized in the bifurcation diagram are, despite their diversity, related to one central combinatorial theorem.

The physical bases of the model have been studied using a "cluster" method. The influence of the deformations of the surface bilayer on the orientation choice and the deformations of the new bilayer has been confirmed.

MOTS-CLES :

POLYTYPISME DU SiC
POLYTYPES DESORDONNES
MODELE DYNAMIQUE DISCRET
DEFORMATIONS DE BICOUCHES
Si-C
DIAGRAMME DE BIFURCATIONS
ROUTES VERS LE CHAOS
CLUSTERS
INTERACTIONS INTER-
BICOUCHES

MOTS-CLAUS :

POLITIPISME DEL SiC
POLITIPES DESORDENATS
MODÈL DINAMIC DISCRET
DEFORMACIONS DE BIJAÇAS
Si-C
DIAGRAM DE BIFURCACIONS
CAMINS CAP AL CAÒS
CLUSTERS (CLAPASSES)
INTERACCIONS INTER-BIJAÇAS

KEYWORDS :

SiC POLYTYPISM
DISORDERED POLYTYPES
DISCRETE DYNAMICAL MODEL
SI-C BILAYER DEFORMATIONS
BIFURCATION DIAGRAM
ROADS TO CHAOS
CLUSTERS
INTER-BILAYER INTERACTIONS