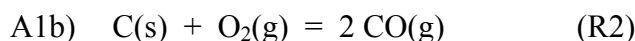


correction de l'épreuve de physique-chimie E3A MP 2005

Première partie : obtention du silicium électronique**A1) Elaboration du silicium métallurgique :**

A1a) En divisant finement les matériaux solides intervenant dans le mélange réactionnel, on augmente la surface de contact entre eux, donc la vitesse de réaction (toutes choses égales par ailleurs)

On utilise du graphite pour les électrodes d'une part parce que c'est un conducteur et d'autre part parce que, même s'il réagit légèrement (rapport surface/volume faible), cela ne « polluera » pas le mélange réactionnel puisque C est un des réactifs.

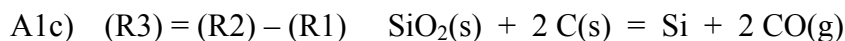


$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

où : $\Delta_r H^0 = 2 \Delta_f H^0(\text{CO(g)}) = -221 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S^0 = 2 S^0(\text{CO(g)}) - 2 S^0(\text{C(s)}) - S^0(\text{O}_2(\text{g})) = +178,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

donc : $\Delta_r G_2^0 = -221000 - 178,8T$ (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)



Donc : $\Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_2^0 - \Delta_r G_1^0$

On obtient donc numériquement (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

Si $T < 1683 \text{ K}$: $\Delta_r G_3^0 = +689900 - 360,8T$

Si $1683 \text{ K} < T < 1883 \text{ K}$: $\Delta_r G_3^0 = +735900 - 387,8T$

Si $T > 1883 \text{ K}$: $\Delta_r G_3^0 = +727400 - 383,8T$

A1d) nombre de paramètres intensifs, c'est-à-dire de fractions molaires nécessaires à la description chimique du système : 0 (si Si n'est pas gazeux) : chaque phase est constituée d'un corps pur

Nombre de paramètres physiques intensifs indépendants : 2 (P et T)

Nombre de relations entre les paramètres précédents : $A_{\text{équilibre}} = 0$: 1 relation

Le nombre de paramètres intensifs qu'on peut fixer librement est donc : $0 + 2 - 1 = 1$: on peut fixer T ou bien P

A1e) T_i est telle que : $\Delta_r G_3^0(T_i) = 0$

Le calcul montre que seule la gamme de température : $1883 \text{ K} < T_i < 2503 \text{ K}$ convient. On trouve : $T_i = 1895 \text{ K}$

$$A1f) \quad A_3 = A_3^0 - RT \ln \left(\left(\frac{P_{\text{CO}}}{P^0} \right)^2 \right) = -\Delta_r G_3^0 - 2RT \ln \frac{P_{\text{CO}}}{P^0} = -\Delta_r G_3^0 - 2RT \ln \frac{P}{P^0}$$

Donc une diminution de P entraîne une augmentation de A_3 , donc favorise la réaction (R3) vers la droite

A1g) à $T = 1573 \text{ K}$, on calcule : $\Delta_r G_3^0(1573\text{K}) = +122361 \text{ J.mol}^{-1}$

La silice SiO_2 est réduite si, et seulement si : $A_3 > 0$, c'est-à-dire :

$$A_3 = -122361 - 2RT \ln \frac{P_{\text{CO}}}{P^0} > 0$$

On obtient : $P < 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$

A1h) $(R4)-(R3) = (R43) \quad \text{Si} + \text{C} = \text{SiC(s)}$

Or :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{43}^0 &= \Delta_r H_{43}^0 - T \Delta_r S_{43}^0 \\ &= (\Delta_f H^0(\text{SiC(s)}) - \Delta_f H^0(\text{Si(l)}) - \Delta_f H^0(\text{C(s)})) - T(S^0(\text{SiC(s)}) - S^0(\text{Si(l)}) - S^0(\text{C(s)})) \\ &= (\Delta_f H^0(\text{SiC(s)}) - \Delta_f H^0(\text{Si(l)}) - \Delta_f H^0(\text{C(s)})) - T \left(S^0(\text{SiC(s)}) - \frac{\Delta_f H^0(\text{Si(l)})}{T_{\text{fus}}} - S^0(\text{C(s)}) \right) \\ &= (-65,3 - 46 - 0) \cdot 1000 - T \left(16,4 - \frac{4600}{1683} - 5,7 \right) = -111300 + 16,63T \end{aligned}$$

$$\text{Et : } \Delta_r G_4^0 = \Delta_r G_3^0 + \Delta_r G_{43}^0 = 343600 - 367,2T$$

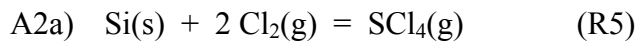
$$\text{Donc : } \Delta_r G_4^0(T_i(R3)) = -352354 \text{ J.mol}^{-1} \text{ ou } A_4^0(T_i(R3)) = 352354 \text{ J.mol}^{-1}$$

La valeur positive et importante $A_4^0(T_i(R3))$ montre que la réaction (R4) se fait beaucoup vers la droite à cette température

A1i) si on veut éviter toute formation de SiC, à $T = 1573 \text{ K}$, il faut qu'on ait : $A_4^0(T = 1573\text{K}) < 0$

$$\text{Or : } A_4 = -\Delta_r G_4^0 - 2RT \ln \frac{P_{\text{CO}}}{P^0}$$

$$\text{Il faut donc : } \ln \frac{P_{\text{CO}}}{P^0} > -\frac{\Delta_r G_4^0(1573\text{K})}{2RT}$$

A2) Purification chimique :

On a : $\Delta_r G_5^0 = -RT \ln K_5^0$ donc :

$$K_5^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_5^0}{RT}\right) = 7,1 \cdot 10^{52} \gg 1$$

La réaction est totale vers la droite

A2b) $\Delta_r H_5^0 = -657700 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$: la réaction est exothermique, donc une augmentation de température déplace l'équilibre vers la gauche

De plus, la réaction consomme du gaz, donc une augmentation de pression déplace l'équilibre vers la droite

A2c) Si on choisit : $330 \text{ K} < T < 403 \text{ K}$, alors seuls SiCl_4 et BCl_3 passent en phase gazeuse

A2d) la réaction (R6) est endothermique ($\Delta_r H_6^0 = +334500 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$), donc une augmentation de température déplace l'équilibre vers la droite

$$\Delta_r G_6^0 = +334500 - 204 \cdot 1773 = -27192 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

la réaction est donc quasi-totale à cette température, de plus, Si étant liquide ($T < T_{\text{éb}}$), il est séparé de la phase gazeuse

A2e) la réaction (R6) fabrique du gaz ; une diminution de pression favorise donc la réaction vers la droite : on a donc effectivement intérêt à réaliser cette réaction sous pression réduite.

A3) Purification par fusion de zone :

A3a)

$$\frac{\partial c_L}{\partial z} = \frac{\partial c_L}{\partial Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial z} + \frac{\partial c_L}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial c_L}{\partial Z} \cdot 1 + \frac{\partial c_L}{\partial T} \cdot 0 = \frac{\partial c_L}{\partial Z}$$

$$\frac{\partial^2 c_L}{\partial z^2} = \frac{\partial}{\partial Z} \frac{\partial c_L}{\partial Z} \cdot 1 + \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial c_L}{\partial Z} \cdot 0 = \frac{\partial^2 c_L}{\partial Z^2}$$

$$\frac{\partial c_L}{\partial t} = \frac{\partial c_L}{\partial Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial t} + \frac{\partial c_L}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial c_L}{\partial Z} \cdot (-V) + \frac{\partial c_L}{\partial T} \cdot 1 = -V \frac{\partial c_L}{\partial Z} + \frac{\partial c_L}{\partial T}$$

En remplaçant dans [E7], on obtient donc :

$$-V \frac{\partial c_L}{\partial Z} + \frac{\partial c_L}{\partial T} = D \frac{\partial^2 c_L}{\partial Z^2}$$

A3b) en régime stationnaire, l'équation précédente se réduit à :
$$-V \frac{\partial c_L}{\partial Z} = D \frac{\partial^2 c_L}{\partial Z^2}$$

Donc :
$$\frac{\partial c_L}{\partial Z} = A \exp\left(-\frac{V}{D} Z\right) \text{ et : } c_L = B \exp\left(-\frac{V}{D} Z\right) + C$$

L'étude précédente met donc en évidence une distance caractéristique $\delta = \frac{D}{V} = 2,0 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ au-delà de laquelle c_L peut être considéré comme uniforme.

A3c) on fait un bilan des impuretés par unité de surface :

A $t = 0$, le nombre d'impuretés est $L \cdot c_0$

A t , le nombre d'impuretés est :

- $e c_L(t)$ dans la zone fondue
- $(L - e - Vt) c_0$ dans le solide situé au-dessus
- $\int_0^{Vt} c_s(Z) dZ$ dans le solide situé au-dessous

donc :
$$\int_0^{Vt} c_s(Z) dZ + e c_L(t) + (L - e - Vt) c_0 = L c_0 \quad [E9]$$

A3d) On dérive l'équation [E9] par rapport au temps :

$$e \frac{\partial c_L}{\partial t} - V c_0 + V c_s = 0$$

mais : $c_s = \frac{1}{K} c_L$, donc : $e \frac{dc_L}{dt} - V c_0 + V \frac{c_L}{K} = 0$

d'où, finalement :
$$\frac{dc_L}{dt} + \frac{V}{Ke} c_L = \frac{V}{e} c_0$$

qui s'intègre immédiatement en : $c_L = A \cdot \exp\left(-\frac{V}{Ke} t\right) + c_0 K$

A s'obtient par : $c_L(t=0) = A + c_0 K = c_0$

On en déduit finalement :
$$c_L(t) = c_0 (1 - K) \exp\left(-\frac{V}{Ke} t\right) + c_0 K$$

L'expression obtenue pour $c_L(t)$ met en évidence un temps caractéristique
$$\tau = \frac{Ke}{V}$$

A3e) $\tau = 4,72 \text{ s}$ et $t_{\max} = \frac{L}{V} = 2000 \text{ s}$

On a donc : $\tau \ll t_{\max}$

A3f) application numérique : on calcule alors c_L à l'issue du premier passage, c'est-à-dire

pour $t_{\max} = \frac{L}{V} = 2000s$:

$$c_L(B) = 47,2 \text{ ppm}$$

$$c_L(Sb) = 7 \text{ ppm}$$

$$c_L(In) = 44,3 \text{ ppm}$$

$$A3g) \quad c_s(z = Vt, t) = \frac{1}{K} c_L(z = Vt, t)$$

$$\text{Donc : } c_s(z) = \frac{1}{K} c_L(z) = \frac{c_0(1-K)}{K} \cdot \exp\left(-\frac{V}{K\epsilon} t\right) + c_0$$

$$\text{Et : } c_s(0) = \frac{c_0}{K}$$

Application numérique :

$$c_s(B) = 33,9 \text{ ppm}$$

$$c_s(Sb) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ ppm}$$

$$c_s(In) = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ ppm}$$

A3h) Le nombre d'opérations nécessaire pour le bore est très supérieur au nombre d'opérations nécessaire pour l'antimoine, lui-même très supérieur au nombre d'opérations nécessaire pour l'indium (car $K(B) \ll K(Sb) \ll K(In)$ et les c_0 initiaux ne sont pas très différents)

A3i) Il faudra mettre en œuvre un grand nombre de déplacements de la zone fondue. Pour améliorer le dispositif, on peut faire successivement des déplacements de la zone fondue dans le sens descendant et dans le sens montant.

Deuxième partie : analyse des caractéristiques du silicium obtenu

B1) Structure et conductivité du silicium pur

B1a) On a une structure CFC, les atomes de silicium occupant, en plus des sommets et centres des faces, la moitié des sites tétraédriques, c'est-à-dire des centres des cubes d'arête moitié de l'arête de la maille

B1b)

- $\frac{a}{2}\sqrt{3} \cdot \frac{1}{2} = \text{demi-diagonale} = 234\text{pm}$; d'où : $a = 540\text{ pm}$
- nombre N_{maille} d'atomes de silicium par maille : $N_{\text{maille}} = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} + 4 = 8$
- nombre N_{Si} d'atomes de silicium par unité de volume :

$$N_{\text{Si}} = \frac{1}{a^3} \cdot 8 = 5 \cdot 10^{28} \text{ atomes/m}^3$$
- masse volumique ρ_{Si} du silicium :
$$\rho_{\text{Si}} = \frac{N_{\text{Si}} M_{\text{Si}}}{N_A} = 2326 \text{ kg.m}^{-3}$$

B1c) $\sigma_C \ll \sigma_{\text{Si}} \ll \sigma_{\text{Cu}}$: C est un isolant, Si un semi-conducteur et Cu un conducteur

Dans Cu, on a une liaison métallique (bandes de valence et bande de conduction se recouvrant partiellement)

Dans C, on a une liaison covalente

Dans Si, on a une liaison intermédiaire (bandes de valence et bande de conduction ne se recouvrant pas mais étant proches)

$$B1d) \quad \vec{j} = \sum_i n_i q_i \vec{v}_i = p q \mu_p \vec{E} - n q (-\mu_n \vec{E}) = q(p\mu_p + n\mu_n) \vec{E}$$

On obtient donc pour la conductivité :
$$\sigma = q(p\mu_p + n\mu_n)$$

$$B1e) \quad n_i = 1,30 \cdot 10^{16} \text{ porteurs/m}^3$$

B2) Réalisation de semi-conducteurs de type P et N

$$B2a) \quad r = \frac{n_{\text{Si}}}{n_p} = 3,3 \cdot 10^7$$

B2b) le volume massique de silicium contient $\frac{N_n}{\rho}$ atomes de P ; la masse de P à incorporerà ce volume massique, donc à 1 kg de P est :
$$m_p = M_p \frac{N_n}{\rho} = 3,28 \cdot 10^{-28} \text{ kg}$$

$$B2c) \quad \sigma_n = e N_n \mu_n = 32,4 \text{ S.m}^{-1}$$

B2d) $\sigma_p = eN_p\mu_p = 2304\text{S.m}^{-1}$

B2e) $\sigma_i \ll \sigma_n \ll \sigma_p$

B3) Modélisation d'une jonction P-N :

B3a) A l'extérieur de la zone de transition $[-x_p, x_n]$, la densité volumique de charge est nulle : $\rho = 0$; on a donc un conducteur en équilibre électrostatique : donc le champ électrique est nul et le potentiel est uniforme

B3b)

$x < -x_p :$	$\rho = 0$
$-x_p < -x < 0 :$	$\rho = \rho_p > 0$
$0 < -x < x_n :$	$\rho = \rho_n < 0$
$x > x_n :$	$\rho = 0$

on a donc deux couches de charges opposées : la jonction est polarisée.

Le matériau étant globalement électriquement neutre, on a : $\rho_p x_p + \rho_n x_n = 0$, donc :

$e(N_p x_p - N_n x_n) = 0$ et finalement : $N_p x_p - N_n x_n = 0$

B3c) Le potentiel et le champ électriques sont toujours continus à la traversée d'une surface délimitant un volume chargé, ce qui entraîne, ici, la continuité de V et de E en $x = -x_p$, $x = 0$ et $x = x_n$

Pour $-x_p < x < 0$:

$$\Delta V = \frac{d^2 V}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} = -\frac{\rho_p}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

donc :

$$V(x) = -\frac{\rho_p}{2\epsilon_0 \epsilon_r} x^2 + Ax + B$$

$$\vec{E} = -\frac{dV}{dx} \vec{u}_x = \left(\frac{\rho_p}{\epsilon_0 \epsilon_r} x + A \right) \vec{u}_x$$

A peut être déterminé par la nullité de E en $x = -x_p$

Pour $0 < x < x_n$:

$$\Delta V = \frac{d^2 V}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} = -\frac{\rho_n}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

donc :

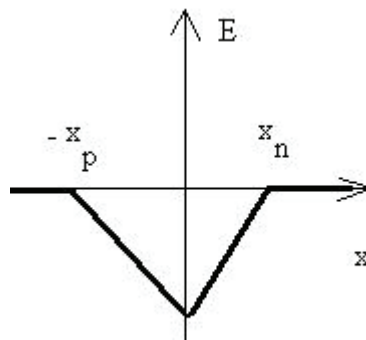
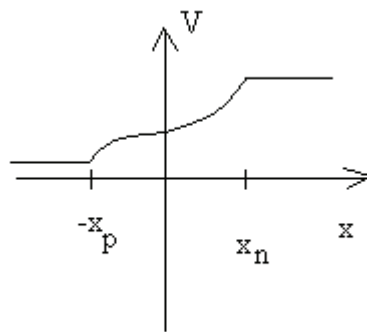
$$V(x) = -\frac{\rho_n}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}x^2 + A'x + B'$$

$$\vec{E} = -\frac{dV}{dx}\vec{u}_x = \left(\frac{\rho_n}{\varepsilon_0\varepsilon_r}x + A'\right)\vec{u}_x$$

A' peut être déterminé par la nullité de E en $x = -x_n$

B et B' peuvent être déterminés par la continuité de V et de E en $x = 0$

Enfin la continuité de V en $x = -x_p$ et $x = x_n$ permettrait d'exprimer V(x) en fonction de V_N et V_P



B3d) application numérique :

$$x_n = 66,3 \text{ nm}$$

$$x_p = 4,7 \text{ nm} \ll x_n$$

$$d = 71,0 \text{ nm}$$

Troisième partie : étude d'une photopile solaire

C1) Caractéristique électrique d'une photopile :

C1a) $I_{ph} = 0,14 \text{ A}$

La diode fonctionne en cellule photovoltaïque si, et seulement si elle fonctionne en générateur ; comme on est en convention générateur, cela correspond au quadrant IV :

$$I * V < 0$$

On lit alors sur le graphe la valeur limite $-I_{ph}$ de I atteinte dès que $\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \approx 0$ et on retrouve la valeur de $-0,14 \text{ V}$ précédemment obtenue.

C1b) on lit sur la caractéristique : $V_{co} = V(I = 0) \approx +0,52 \text{ V}$

De plus : $I = 0 = I_s \left(\exp\left(\frac{qV_{co}}{kT}\right) - 1 \right) - I_{ph} \approx I_s \exp\left(\frac{qV_{co}}{kT}\right) - I_{ph}$

Donc :
$$V_{co} \approx \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s}\right)$$

Et, puisque $I = 0$: la puissance que le dispositif peut fournir à l'extérieur est : $P = 0$

C1c) si la photopile est en court-circuit : $I_{cc} = 0 - I_{ph}$

Et, puisque $V = 0$: la puissance que le dispositif peut fournir à l'extérieur est : $P = 0$

C1d) $P_M = V_M I_M$: une puissance donnée correspond à une hyperbole dans le diagramme (V, I) ; si l'on veut une puissance P_M maximale, il faut chercher l'hyperbole tangente à la caractéristique.

$$V_M = 0,5 \text{ V}$$

On trouve approximativement : $I_M = 0,13 \text{ A}$

$$\text{donc : } P_M = 65 \text{ mW}$$

La résistance de charge optimale correspond alors à : $R_{opt} = \frac{V_M}{I_M} = 3,8 \Omega$

C1e) $\eta = \frac{P_M}{\Sigma E} = 0,162$: le rendement est faible !

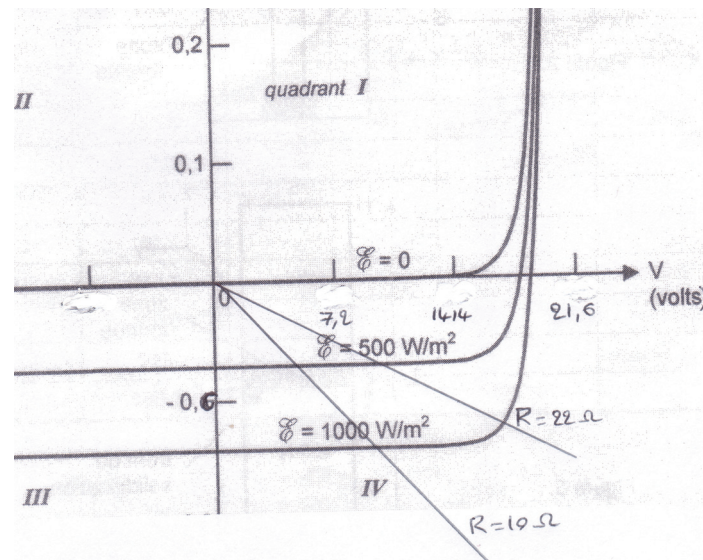
C2) Capteur solaire :

C2a)

- dans une association série, on ajoute les tensions ; en particulier, on ajoute les tensions en circuit ouvert $P = RI^2 =$
- dans une association parallèle, on ajoute les courants ; en particulier on ajoute les courants de court-circuit

donc : $V_{MC} = n_s \cdot V_M = 18 \text{ V}$
 $I_{MC} = n_p \cdot I_M = 0,78 \text{ A}$

C2b) On cherche l'intersection de la caractéristique de la photopile et de celle de la résistance (en inversant l'une des deux pour tenir compte des conventions récepteur-générateur) :



- si $R = 22 \Omega$, le point d'intersection se trouve pratiquement au point de tangence avec l'hyperbole de puissance maximale P_M : on obtient : $P = V_{MC} \cdot I_{MC} = 14 \text{ W}$
- si $R = 10 \Omega$, le point d'intersection se trouve dans la partie linéaire de la caractéristique de la diode : $I = -6 \cdot 0,14 = -0,78 \text{ A}$ et $P = RI^2 = 6,1 \text{ W}$

C2c) Si la photopile n'alimente plus un récepteur mais une batterie, cette dernière impose V ; le courant de charge se déduit alors de la caractéristique.