

Programme PCSI-PC 1^{ère} année

Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation ou d'un logiciel dédié, et à partir de données expérimentales, tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique de formation ou de consommation, d'une vitesse de réaction et tester une loi de vitesse donnée.

Capacité numérique : établir un système d'équations différentielles et le résoudre numériquement afin de visualiser l'évolution temporelle des concentrations et de leurs dérivées dans le cas d'un mécanisme à deux actes élémentaires successifs. Mettre en évidence l'étape cinétiquement déterminante ou l'approximation de l'état quasi-stationnaire d'un intermédiaire réactionnel.

Croissance de GaAs (s) par épitaxie en phase gazeuse

Données :

Elément	Ga	Al	As	In	P
Numéro atomique Z	31	13	33	49	15

Grandeurs thermodynamiques standard à 298K :

	GaAs(s)	Ga(CH ₃) ₃ (g)	AsH ₃ (g)	CH ₄ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJmol ⁻¹)	-89	-35	66	-75
S_m° (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	63	200	220	186

$R = 8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Masse molaire : $M(\text{GaAs}) = 145 \text{ gmol}^{-1}$

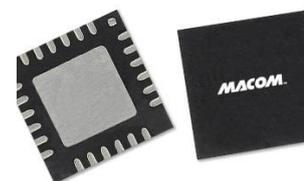
Masse volumique : $\rho(\text{GaAs}) = 5300 \text{ kgm}^{-3}$

Les matériaux semi conducteurs de la famille de l'arséniure de gallium possèdent des propriétés optiques originales qui les rendent très bien adaptés au traitement du signal optique . Cet exercice envisage l'aspect cinétique de l'obtention de ces matériaux .

Épitaxie : Opération qui consiste à faire croître une couche de matériau semiconducteur sur un substrat, cette couche ayant la même orientation cristalline que le substrat.



GaAs



Amplificateur radio en arséniure de gallium de Macom Technology

Plombées par le recul des ventes de smartphones, les puces radiofréquences en arséniure de gallium devraient reprendre leur croissance à partir de 2020 grâce au démarrage de la 5G, selon le cabinet TrendForce. Une perspective de nature à réjouir les Américains Skyworks et Qorvo, qui trustent environ 80% du marché mondial.

A. Structures électroniques

1. Déterminer les configurations électroniques des atomes Ga, In, Al, As et P dans leur état fondamental.

Classer ces éléments en deux groupes selon la colonne de la classification périodique à laquelle ils appartiennent .

2. Justifier que le Gallium et l'Arsenic s'associent pour donner un corps de formule chimique GaAs (Arséniure de Gallium).

3. Faire une liste de tous les composés analogues à GaAs que l'on peut construire à partir de deux éléments pris dans le tableau donné au début de cette partie. Ces matériaux sont appelés « composés binaires III-V ».

B. Aspect thermodynamique

Une méthode permettant d'obtenir des couches de GaAs_(s) d'épaisseur bien contrôlée est basée sur la réaction :



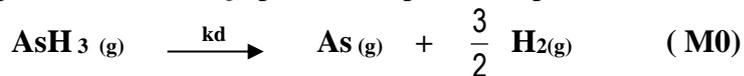
4. Calculer numériquement l'entropie et l'enthalpie molaires standard de la réaction (1) à 298 K. On négligera dans la suite les variations de ces grandeurs avec la température.

5. Préciser qualitativement l'influence de la température et de la pression sur l'avancement de la réaction (1).
II6 - On se place à la température $T = 750 \text{ K}$. Calculer numériquement la constante d'équilibre de la réaction (1) et commenter.

C. Aspect cinétique

On s'intéresse dans cette question à un modèle cinétique simplifié de la réaction (1).

La disparition de $\text{AsH}_3(\text{g})$ peut être représentée par la seule réaction (M0)



la disparition de $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{g})$ peut être représentée par la seule réaction (M1) :



La formation de $\text{GaAs}(\text{s})$ peut être représentée par la seule réaction (M2):



Ces trois réactions sont à considérer simultanément et seront traitées comme des processus (actes) élémentaires. Les constantes k_d , k_1 et k_2 sont les constantes de vitesses de ces différentes réactions.

■ On réalise la réaction (1) dans une enceinte cylindrique de volume V et de section S ;

$$\text{on posera } \alpha = \frac{S}{V} = 10^4 \text{ m}^{-1}$$

■ Initialement, à $t = 0$, on place dans l'enceinte une concentration C_0 de $\text{AsH}_3(\text{g})$ et une concentration C_1 de $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{g})$. La concentration initiale en $\text{Ga}(\text{CH}_3)(\text{g})$ est nulle.

■ On admet que le GaAs solide est seulement formé sur la base de l'enceinte, de section S . L'épaisseur de la couche de GaAs_(s) (supposée homogène) est notée $e(t)$.

*La suite a pour objectif d'étudier le taux de croissance de la couche déposée défini par $\frac{de}{dt}$.
On envisage d'abord une résolution analytique puis une résolution numérique à l'aide du langage de programmation Python.*

Résolution analytique

7. Déterminer la concentration d' $\text{AsH}_3(\text{g})$, $C_A(t)$, en fonction de C_0 , k_d et t .

8. La réaction (M0) a une énergie d'activation $E_a = 184 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et la constante de vitesse vaut $k_d = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ à $T = 580 \text{ K}$.

Calculer numériquement la constante de vitesse k_d à 750 K . En déduire le temps nécessaire à la disparition de 99% de $\text{AsH}_3(\text{g})$ à 750 K .

II9. On opère en présence d'un fort excès de $\text{AsH}_3(\text{g})$ (i.e. $C_1 \ll C_0$) et on considère que la réaction (M0) est beaucoup plus rapide que les processus (M1) et (M2). Montrer que, dans ces conditions, la réaction (M2) peut être considérée comme une réaction du premier ordre dont on exprimera la constante de vitesse k'_2 en fonction de k_2 et C_0 .

10. Déterminer les concentrations en $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{g})$ et $\text{Ga}(\text{CH}_3)(\text{g})$, notées respectivement $C_T(t)$ et $C_M(t)$, en fonction de t , k_1 , k'_2 , C_1 .

11. Exprimer $\frac{de}{dt}$ en fonction de $C_M(t)$, k'_2 , du rapport $\alpha = \frac{S}{V}$, de la masse volumique ρ et de la masse molaire M de $\text{GaAs}_{(s)}$.

12. Dans les conditions expérimentales choisies, on a $k_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et $k'_2 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Déterminer, d'abord analytiquement en fonction de k_1 et k'_2 , puis numériquement, l'instant t_{\max} où le taux de croissance est maximal.

Déterminer numériquement ce taux de croissance maximal $\left(\frac{de}{dt}\right)_{\max}$ que l'on peut obtenir pour une concentration initiale $C_1 = 0,01 \text{ molL}^{-1}$.

Commenter le résultat. Quel intérêt présente un taux de croissance très faible ?

Résolution numérique : compléter le fichier python fourni

II12. La méthode de résolution précédente montre la nécessité de résoudre des équations différentielles de la forme $f'(t) = F(f, t)$.

Une méthode de résolution classique est la méthode d'Euler : décrire son principe et la mettre en œuvre sur l'exemple de la fonction $C_A(t)$ afin de tracer l'évolution temporelle de la concentration C_A .

L'intervalle des temps à considérer est $[0, 0,1\text{s}]$.

La liste des valeurs de t sera notée **dates** ; celle des valeurs de la concentration de AsH_3 sera notée **Concentrations**.

14. La résolution d'une équation différentielle ou d'un système d'équations peut également se faire à l'aide de la fonction **odeint** : cf annexe 1

On utilisera le vecteur (C_T, C_M, e) afin de résoudre les équations différentielles vérifiées par $C_T(t)$, $C_M(t)$ et $e(t)$.

L'intervalle de temps à considérer ici est $[0, 500\text{s}]$

Tracer le graphe permettant de visualiser les variations de l'épaisseur en fonction du temps, l'épaisseur sera exprimée en μm .

15. Tracer le graphe illustrant les variations du taux de croissance en fonction du temps.

Déterminer l'instant t_{\max} pour lequel le taux de croissance est maximal et la valeur de ce taux maximal.

Comparer aux valeurs obtenues par la résolution analytique et regarder l'influence du nombre de valeurs choisi pour la variable t .