



ÉCOLE DES PONTS PARISTECH,
ISAE-SUPAERO, ENSTA PARIS,
TÉLÉCOM PARIS, MINES PARIS,
MINES SAINT-ÉTIENNE, MINES NANCY,
IMT ATLANTIQUE, ENSAE PARIS,
CHIMIE PARISTECH - PSL.

Concours Mines-Télécom,
Concours Centrale-Supélec (Cycle International).

CONCOURS 2021

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée de l'épreuve : 4 heures

L'usage de la calculatrice et de tout dispositif électronique est interdit.

*Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente
sur la première page de la copie :*

CHIMIE - PC

L'énoncé de cette épreuve comporte 22 pages de texte.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

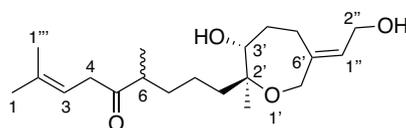
Les sujets sont la propriété du GIP CCMP. Ils sont publiés sous les termes de la licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 3.0 France. Tout autre usage est soumis à une autorisation préalable du Concours commun Mines Ponts.



Cette épreuve est constituée de deux parties indépendantes en pages 1 et 10. Le candidat est libre de les traiter dans l'ordre qu'il le souhaite. Pour l'écriture des mécanismes, le candidat pourra utiliser des notations simplifiées des molécules, lui permettant de se concentrer sur les groupes caractéristiques interagissant. Des données utiles à la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé en pages 9 pour la première partie et 21 et 22 pour la deuxième.

Le Zoapatanol

Le (+)-zoapatanol est un oxépane diterpénoïde isolé des feuilles de la plante mexicaine zoapatle (*Montanoa tomentosa*), que les femmes mexicaines utilisent depuis des siècles en décoction pour provoquer les règles, faciliter l'accouchement ou mettre fin à une grossesse précoce. Des études récentes confirment que le zoapatanol et ses métabolites pourraient être responsables de l'activité antifertile observée. En 1979, l'isolement et la structure (ci-dessous) du (+)-zoapatanol ont été décrits.



(+)-Zoapatanol

En raison de son profil biologique et de sa structure complexe, plusieurs approches synthétiques ont été envisagées pour sa préparation. Au total, sept synthèses du zoapatanol ont été publiées parmi lesquelles deux sont énantiosélectives.

La première partie de ce problème se focalise sur une synthèse racémique décrite par l'équipe de R. Chen.¹ La deuxième partie aborde une synthèse plus récente, également racémique, décrite par l'équipe de J. Cossy.²

Questions préliminaires

1- Donner la configuration absolue des centres stéréogènes 2' et 3' du (+)-zoapatanol en justifiant votre réponse.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H) à 300 MHz dans le chloroforme deutéré (CDCl₃) du (+)-zoapatanol comporte, entre autres, les signaux suivants :

δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité
5,30	1	t, ³ J = 7,0 Hz	3,16	2	d, ³ J = 7,0 Hz
5,47	1	t, ³ J = 7,0 Hz	1,73	3	s
4,20	2	d, ³ J = 7,0 Hz	1,63	3	s

2- Attribuer les différents signaux du tableau à un ou des atomes d'hydrogène caractéristiques du (+)-zoapatanol en justifiant les multiplicités observées (voir les données RMN en page 9).

¹ Chen, R.; Rowand, D. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6609-6611.

² Taillier, C.; Gille, B.; Bellosta, V.; Cossy, J., *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2097-2108.

Synthèse de R. Chen (1980)¹

La première synthèse totale du (±)-zoapatanol, décrite par l'équipe de R. Chen, nécessite de préparer à la fois l'époxy-diol **1** et le bromure aliphatique **2**, comme le suggère le plan rétrosynthétique du Schéma 1. Une fois ces deux précurseurs obtenus, ils sont assemblés, puis quelques transformations supplémentaires permettent d'aboutir à la molécule de (±)-zoapatanol.

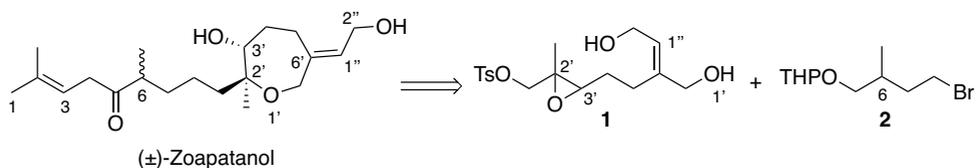


Schéma 1

L'époxy-diol **1** a été préparé à partir du myrcène, un monoterpène naturel, selon la séquence du Schéma 2.

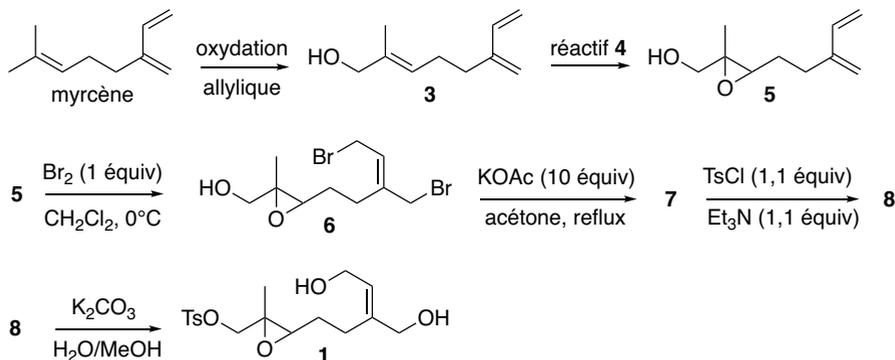
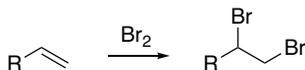


Schéma 2

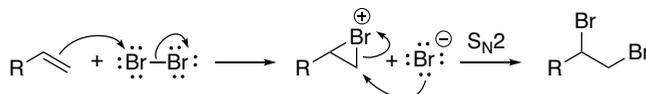
- 3- Proposer un réactif **4** permettant la formation de l'époxy-alcool **5** à partir de l'alcool allylique **3**. Justifier la régiosélectivité observée lors de cette réaction. Montrer qu'il s'agit d'une réaction d'oxydation.
- 4- A l'aide du Document 1, en page 3, proposer un mécanisme justifiant la formation du composé dibromé **6** à partir de l'époxy-alcool **5** (la stéréochimie de la double liaison du composé dibromé ne sera pas discutée). Pourquoi est-il important de n'utiliser qu'un équivalent de dibrome dans cette réaction ?
- 5- Donner la structure du composé **7** obtenu par traitement du dibromé **6** par un excès d'éthanoate de potassium (KOAc soit KOC(=O)CH₃).
- 6- Donner la structure du composé **8** obtenu par traitement du composé **7** par du chlorure de tosyloxy (TsCl) en présence de triéthylamine. Quel est l'intérêt de cette étape ? En raisonnant par analogie avec la réaction d'un alcool et d'un chlorure d'acide, proposer un mécanisme pour cette réaction.
- 7- Quel type de réaction a lieu lors de la formation de l'époxy-diol **1** à partir du composé **8** ? Proposer un mécanisme pour cette réaction.

Document 1 : Bromation des alcènes

La réaction de bromation des alcènes permet d'accéder à des alcanes 1,2-dibromés (ces derniers pouvant, entre autres, être utilisés pour la formation d'alcynes). La réaction s'effectue par traitement d'un alcène par du dibrome, dans un solvant inerte et à l'abri de la lumière pour éviter des réactions radicalaires parasites.



D'un point de vue mécanistique, il y a, dans une première étape, formation d'un ion bromonium ponté, issu de l'attaque de la double liaison sur le dibrome. Il s'ensuit une attaque nucléophile du bromure formé (Br^-) sur l'ion bromonium via un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$.



Le bromure aliphatique **2**, dont la fonction alcool est protégée par un groupement tétrahydropyrane (THP), a été synthétisé à partir du bromure allylique **9** (Schéma 3).

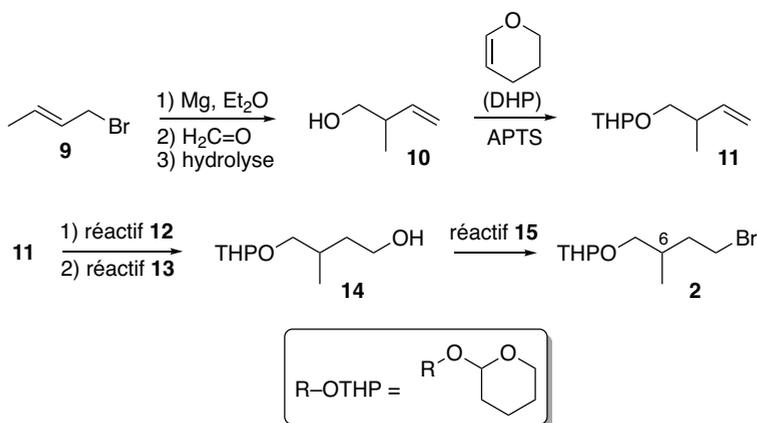


Schéma 3

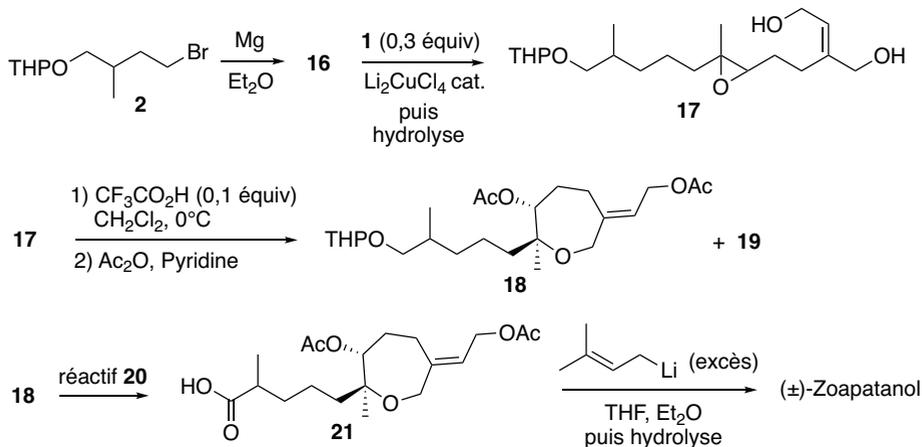
8- Le traitement du bromure allylique **9** par du magnésium, suivi de l'addition de méthanal ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$) conduit après hydrolyse à la formation de l'alcool **10**. A l'aide d'un modèle approprié, expliquer la formation de l'alcool **10** à partir du bromure allylique **9**.

9- Proposer un mécanisme réactionnel pour la protection de l'alcool **10** en présence de dihydropyrane (DHP) et d'acide 4-toluènesulfonique (APTS). Justifier la régiosélectivité de la réaction.

10- En deux étapes, l'alcène **11** est transformé en alcool primaire **14**. Indiquer les conditions réactionnelles pour ces deux réactions : réactif **12** et réactif **13**.

11- Le dérivé bromé attendu **2** est finalement obtenu par traitement de l'alcool **14** par un réactif approprié. Proposer des conditions réactionnelles pour effectuer cette réaction (réactif **15**). Quel autre produit peut être formé lors de cette étape ?

Dans la suite de la synthèse les fragments **1** et **2** sont assemblés, puis après quelques fonctionnalisations, le cycle à 7 chaînons est créé pour finalement conduire au (\pm)-zoapatanol (Schéma 4).



THF : tétrahydrofurane.

Schéma 4

12- Donner la structure du composé **16** et indiquer les principales conditions à respecter (en les justifiant) pour réaliser sa préparation avec succès.

13- Dans la formation de l'époxydiol **17**, pourquoi est-il nécessaire d'utiliser un excès de composé **16** ? Proposer une alternative qui aurait pu permettre d'éviter l'utilisation d'un tel excès.

14- L'époxydiol **17** est ensuite cyclisé en présence d'une quantité catalytique d'acide 2,2,2-trifluoroéthanoïque (CF₃CO₂H). Quel est le rôle de cet acide ? Comparer son pK_A à celui de l'acide éthanoïque (CH₃CO₂H). Justifier votre réponse.

15- A côté du produit attendu **18** se forme un autre composé cyclique à six chaînons, **19**. Proposer une structure pour ce composé (on ne s'intéressera pas à la stéréochimie du composé **19**). Proposer une méthode pour séparer les composés **18** et **19**.

16- Sachant que le groupement THPO se déprotège facilement en milieu acide aqueux, proposer des conditions réactionnelles (réactif **20**) pour préparer le précurseur **21** directement à partir du composé **18**.

17- Lors de la dernière étape qui aboutit à la formation du zoapatanol, les auteurs utilisent un excès d'organolithien (dont la réactivité est proche de celle de l'organomagnésien correspondant). Proposer une explication.

Synthèse de J. Cossy (2005)²

Une autre synthèse racémique du zoapatanol décrite par l'équipe de J. Cossy fait intervenir une réaction de cyclisation efficace pour la formation du cycle à sept chaînons.² La synthèse débute avec la préparation des deux précurseurs **26** et **32** (Schéma 5 et Schéma 6 en page 6), qui sont ensuite assemblés.



Schéma 5

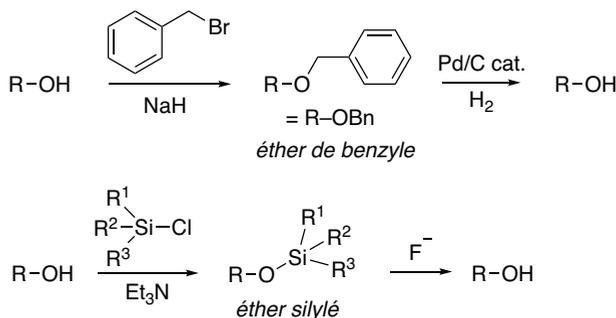
Une des fonctions alcool du diol **22** est protégée via la formation d'un éther silylé (Document 2) avec le chlorure de *tert*-butyldiméthylsilyle (TBSCl), puis la fonction alcool restante est mise à réagir avec le réactif **23** pour conduire au composé **24**. L'analyse du composé **24** par spectroscopie infrarouge (IR) et par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) à 300 MHz dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) fournit des spectres qui présentent, entre autres les caractéristiques suivantes :

- IR : bande d'absorption intense à 1730 cm^{-1} ;
- RMN ^1H : un triplet à 9,78 ppm intégrant pour un hydrogène dont la constante de couplage 3J a pour valeur 1,8 Hz.

18- A l'aide de ces données spectroscopiques, proposer, en justifiant votre réponse, une structure pour le composé **24** (voir les données RMN et IR en page 9). Proposer un réactif (réactif **23**) permettant de former le produit **24**.

Document 2 : Protection de la fonction alcool via la formation d'éthers

Dans une synthèse, les groupements hydroxyles sont très souvent protégés. Les groupements protecteurs couramment utilisés pour réaliser ces protections sont les éthers de benzyle (R-OBn) et/ou les éthers silylés (R-OSiR¹R²R³). Les conditions correspondant à leur formation via des réactions de substitution, ainsi que celles de leur déprotection, sont décrites ci-dessous.



Les éthers de benzyle sont facilement déprotégés par hydrogénolyse (H_2 , Pd/C cat.), alors que les éthers silylés sont coupés en présence d'ions fluorures. Les éthers silylés fréquemment utilisés sont ceux comportant un groupement *tert*-butyldiméthylsilyle ($\text{R}^1 = t\text{Bu}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$) abrégé TBS, ou un groupement *tert*-butyldiphénylsilyle ($\text{R}^1 = t\text{Bu}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$) abrégé TBDPS.

19- Proposer un réactif (réactif **25**) permettant la formation de l'iodure vinylique **26** à partir du composé **24**. Écrire l'équation bilan de cette réaction et en donner le nom.

La synthèse du deuxième fragment (composé **31**) débute par le traitement de l'acide carboxylique **27** par deux équivalents de diisopropylamidure de lithium (LDA, $i\text{Pr}_2\text{NLi}$) pour conduire à l'intermédiaire **28** (Schéma 6).

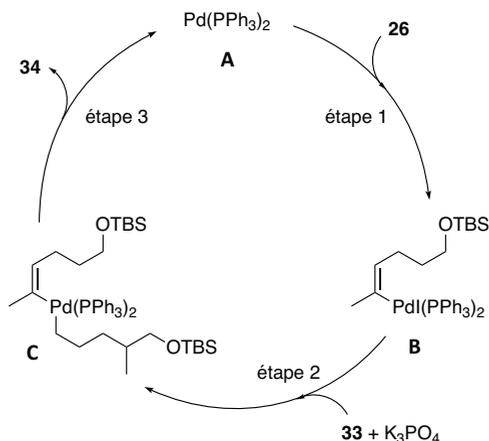


Schéma 8

- 25- Donner les nombres d'oxydation formels du palladium dans les intermédiaires **A**, **B** et **C**.
 26- Nommer les étapes élémentaires 1 et 3.

Une fois le couplage de Suzuki-Miyaura réalisé, le composé **33** est, après différentes étapes, transformé en éther **43** (Schéma 9, ci-dessous).

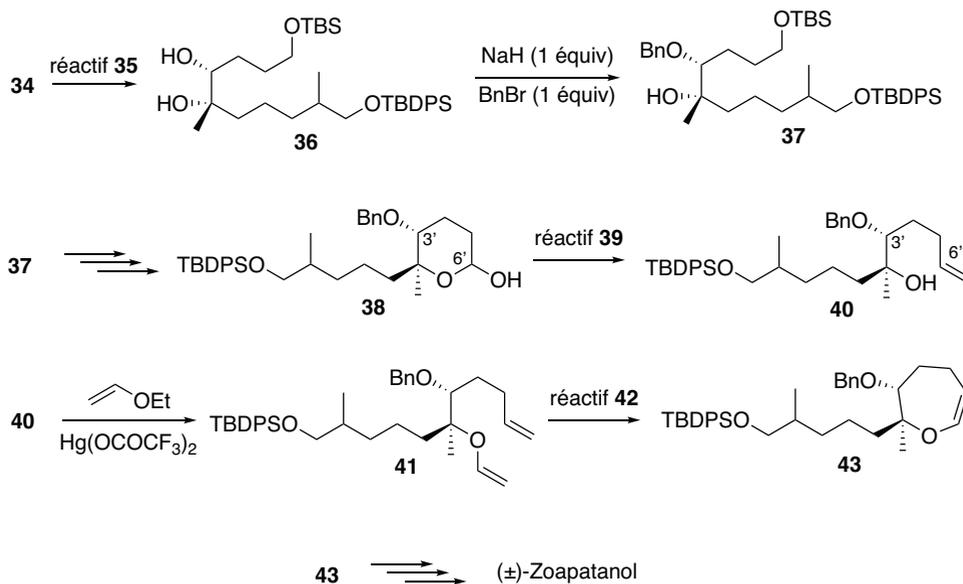


Schéma 9

- 27- Proposer des conditions (réactif **35**) pour préparer le diol *syn* **36** à partir de l'alcène **34**.
 28- Justifier la régiosélectivité de la protection par le benzyle (Bn) du diol **36** (Document 2).

Par départ du groupe *tert*-butyldiméthylsilyle (TBS), oxydation de l'alcool libéré en acide carboxylique, puis semi-réduction de la lactone résultante par l'hydrure de diisobutyl-aluminium, l'alcool **37** est transformé en lactol **38** en trois étapes.

29- Quel est le nom de la fonction chimique portée par l'atome de carbone fonctionnel C₆ du lactol **38** ? Cette molécule est en équilibre avec une forme minoritaire ouverte. Proposer une structure pour cette forme ouverte du lactol **38**.

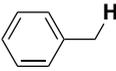
30- Proposer un réactif **39** permettant de former l'alcène **40** à partir de la forme ouverte précédente. Donner une synthèse en deux étapes du réactif **39**.

31- Proposer un catalyseur (réactif **42**) permettant d'effectuer la cyclisation de l'éther **41** en éther **43**. Quel est le nom de cette réaction ?

Finalement, le (±)-zoapatanol est obtenu en quelques étapes non étudiées ici à partir du composé **43**.

DONNEES

RMN ^1H (gamme de déplacements chimiques)³

Proton	δ (ppm)
	1,5–2,4
	2,3–2,9
	2,3–3,7
	3,4–4,2
	4,5–7,2
	6,5–9,0
	9,0–10,5

IR (gamme de fréquences de vibration)³

Liaison	ν (cm^{-1})	Intensité
O–H alcool	3650–3200	forte, large
C=O ester aliphatique	1750–1730	forte
C=O ester conjugué	1730–1715	forte
C=O aldéhyde aliphatique	1740–1720	forte
C=O cétone aliphatique	1725–1705	forte
C=O aldéhyde conjugué	1705–1680	forte
C=O cétone conjuguée	1705–1680	forte
C=C alcène	1675–1645	moyenne
C=C alcène conjugué	1650–1635	moyenne

 pK_A de quelques acides dans l'eau.

Couple	pK_A
$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CF}_3\text{CO}_2^-$	– 0,8
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	4,8
$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	10,3
$\text{Et}_3\text{NH}^+/\text{Et}_3\text{N}$	10,8
ROH/ RO^-	16 (alcool primaire) 16,5 (alcool secondaire) 17 (alcool tertiaire)
$(i\text{Pr})_2\text{NH}/(i\text{Pr})_2\text{N}^-$	36
R–H/ R^-	~ 50

³ Prestsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M., *Structure Determination of Organic Compounds*. 4th ed.; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2009.

Le zinc : de l'ion en solution au matériau

Toutes les réponses doivent être justifiées par un raisonnement ou un calcul approprié. Lorsqu'ils sont nécessaires pour répondre aux questions, les calculs numériques peuvent être effectués « à la main », parfois en s'en tenant aux ordres de grandeurs avec la précision.

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau qui connaît à l'heure actuelle un fort intérêt pour des applications potentielles en optoélectronique (électrodes transparentes, diodes électroluminescentes, etc.).

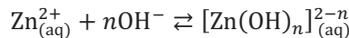
Le problème porte sur la chimie du zinc en milieu aqueux avec comme applications le dépôt de couches minces de ZnO par une méthode électrochimique (partie I en page 10 et partie II en page 15) et la réalisation de jonctions oxyde de zinc / silicium (partie III en page 15).

I. Chimie du zinc en milieu aqueux

I.1. Espèces en solution aqueuse

Le zinc peut se présenter en solution aqueuse sous les formes solubles suivantes : $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{OH})]_{(\text{aq})}^+$, $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_3]_{(\text{aq})}^-$ et $[\text{Zn}(\text{OH})_4]_{(\text{aq})}^{2-}$.

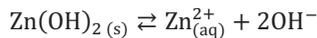
On notera β_n les constantes des équilibres :



où $n = 1, 2, 3, 4$.

Le complexe $\text{Zn}(\text{OH})_2$ peut aussi précipiter sous forme solide $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$.

On notera K_S la constante de l'équilibre :



32- Donner l'expression générale d'une constante β_n et son expression dans l'approximation des solutions diluées.

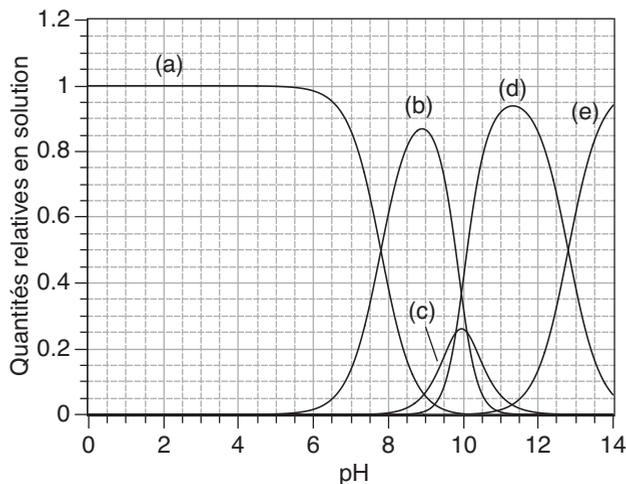


Figure 1 : Quantités relatives des différentes espèces de zinc en solution aqueuse.

33- La figure 1 représente les courbes de prédominance des espèces en solution. Indiquer pour chaque courbe l'espèce correspondante.

34- On note $[Zn]_T$ la concentration totale en zinc en solution à la limite de solubilité de $Zn(OH)_2$. Déterminer l'expression littérale de $[Zn]_T$ en fonction du pH, des constantes β_n , de K_S et du produit ionique de l'eau K_e .

La figure 2 représente la courbe $\log([Zn]_T/c_0)$, où $[Zn]_T$ est la concentration totale en zinc en solution aqueuse et $c_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, en fonction du pH.

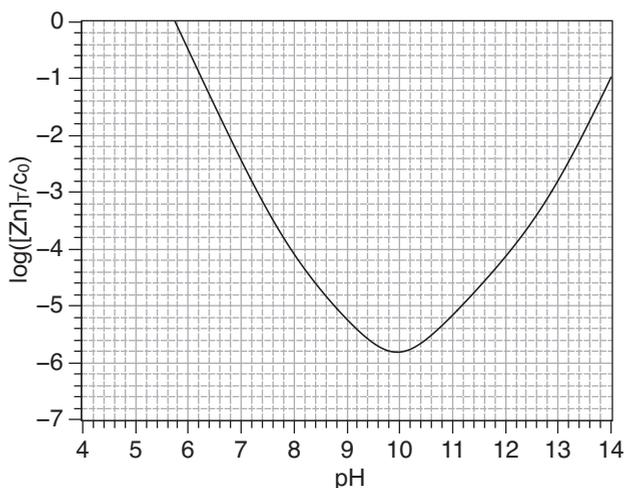


Figure 2 : Logarithme de $[Zn]_T/c_0$.

35- Pour quelle raison cette courbe présente-t-elle un minimum ?

36- A partir du résultat de la question 34 déterminer des approximations affines de la fonction $\log([Zn]_T/c_0) = f(\text{pH})$ dans un domaine de pH proche du minimum et retrouver la valeur du pH au minimum de $[Zn]_T$.

I.2. Diagramme potentiel-pH du zinc

La figure 3 montre le diagramme potentiel-pH du zinc, établi pour une concentration $[Zn]_T = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, à la limite de solubilité.

37- Sous quelle forme est le zinc dans le domaine D (justifier la réponse) ?

38- A l'aide des figures 1 et 2, déterminer les valeurs de pH correspondant aux frontières A-B et B-C et les formes prédominantes du zinc dans les domaines A, B et C.

39- En considérant les formes prédominantes du zinc dans les domaines A, B ou C, déterminer par le calcul les équations des droites aux frontières A-D, B-D et C-D.

40- Que représentent les droites en pointillés d_1 et d_2 sur la figure 3 ? Donner les demi-équations rédox correspondantes.

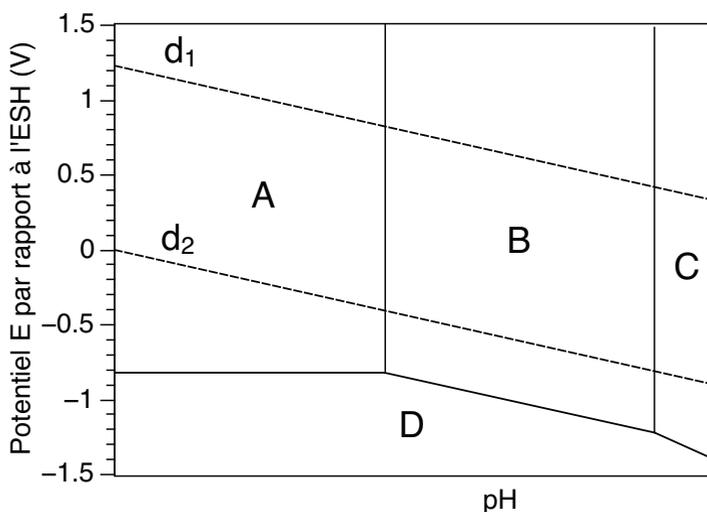


Figure 3 : Diagramme potentiel-pH du zinc en milieu aqueux à 25 °C (les potentiels sont relatifs à l'électrode standard à hydrogène, ESH).

I.3. Electrodepôt de ZnO

L'oxyde de zinc, ZnO, peut être déposé sous forme de film mince sur un substrat plan par une méthode électrochimique en milieu aqueux, appelée electrodepôt (Document 3).

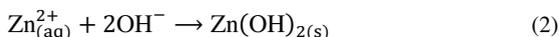
Document 3 : Procédé d'electrodepôt de ZnO

L'electrodepôt s'effectue dans une cellule électrochimique contenant un substrat plan sur lequel sera déposé le film de ZnO (typiquement une lame de verre recouverte d'une couche mince d'un matériau conducteur électrique) et constituant l'électrode de travail, une contre-électrode (de Pt ou de Zn) et une électrode de référence. La cellule contient une solution aqueuse dans laquelle on a dissous un sel de zinc, typiquement ZnCl_2 , en concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

A l'électrode de travail se produit une réduction du dioxygène dissous :



$\text{Zn}(\text{OH})_2$ se dépose alors sur l'électrode de travail selon la réaction :



L'hydroxyde de zinc formé se déshydrate ensuite pour former ZnO selon la réaction :

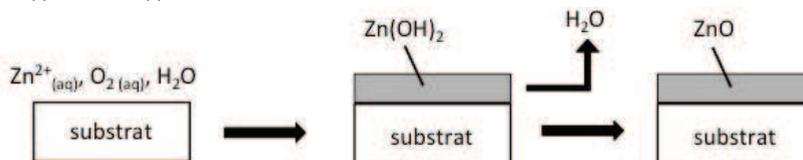
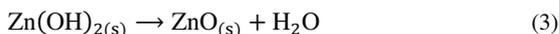


Schéma simplifié du procédé d'electrodepôt de ZnO

41- Dans quelle partie du diagramme potentiel-pH (figure 3) doit-on se placer pour former $\text{Zn}(\text{OH})_2$ solide sur le substrat selon le procédé décrit dans le Document 3 ?

42- Quel est l'intérêt d'utiliser la réaction électrochimique (1) du Document 3 pour réaliser le dépôt d'une couche mince de ZnO sur le substrat, plutôt que d'ajuster le pH en ajoutant un acide ou une base ?

43- A l'aide des informations fournies par la figure 4, montrer que la couche mince finale déposée sur le substrat est bien constituée de ZnO et non de $\text{Zn}(\text{OH})_2$

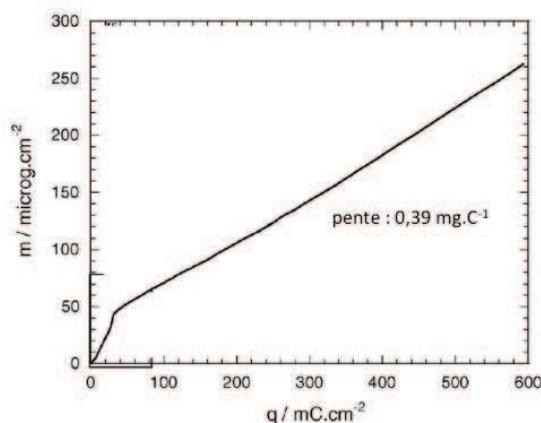
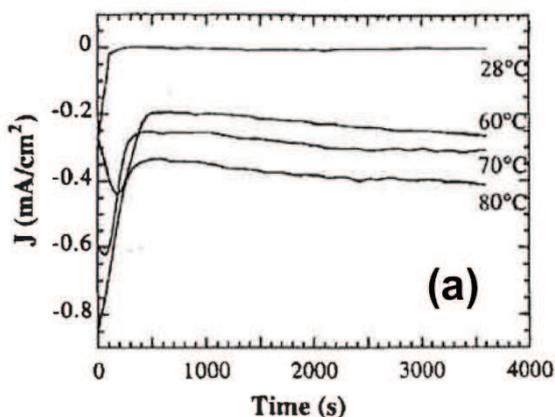


Figure 4 : Masse de ZnO déposée par unité de surface sur le substrat en fonction de la charge électrique par unité de surface échangée.⁴

44- Estimer l'épaisseur de la couche de ZnO formée pour une charge électrique échangée de 600 mC.cm^{-2} .

45- A partir du bilan des équations (1), (2) et (3) du Document 3, établir la relation littérale entre la vitesse de formation de ZnO, exprimée en masse par unité de surface et unité de temps et la densité de courant électrique (intensité par unité de surface).

46- A l'aide de la figure 5, déterminer l'ordre de la cinétique de formation de ZnO pour des temps supérieurs à 500 s. Quelle grandeur caractéristique de la cinétique pourrait-on déterminer à partir des courbes à différentes températures des figures 5a ou 5b, pour des temps supérieurs à 500 s ?



⁴ D'après A. Goux *et al.*, *Electrochimica Acta* 50, 2239–2248 (2005).

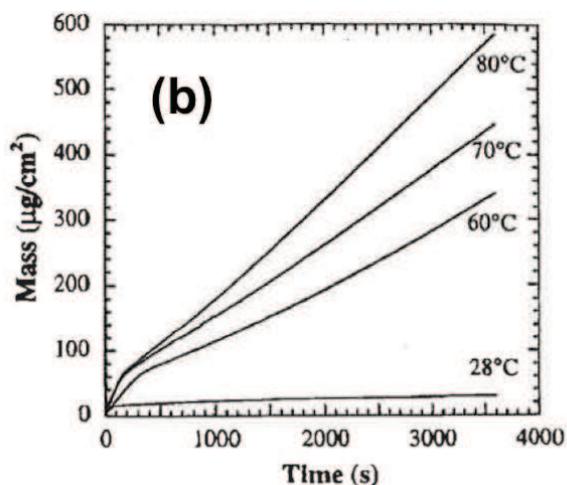


Figure 5 : (a) Densité de courant et (b) masse par unité de surface de ZnO déposé en fonction du temps lors de l'électrodépôt de ZnO à différentes températures. La concentration en O_2 est fixée.⁵

II- Le complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$

47- Quelles sont les orbitales de H et de O susceptibles de se combiner pour former la liaison entre H et O dans l'ion hydroxo (OH^-) ? Pour l'oxygène, on se limitera aux orbitales de valence 2s et 2p. On notera z l'axe internucléaire de l'ion (OH^-).

48- Tracer le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires de l'ion (OH^-). Ces orbitales moléculaires devront être positionnées de manière cohérente par rapport aux orbitales atomiques de H et de O.

49- Pour chaque orbitale moléculaire, donner les orbitales atomiques qui la composent et discuter les poids relatifs des orbitales atomiques constitutives.

50- Indiquer sur ce diagramme, en le justifiant, le nombre d'électrons occupant chacune des orbitales moléculaires de l'ion (OH^-).

51- Donner, en les justifiant, les configurations électroniques de l'atome de zinc Zn^0 et de l'ion Zn^{2+} .

52- A l'aide de la théorie VSEPR, déterminer la géométrie du complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

⁵ D'après S. Peulon et D. Lincot, J. Electrochem. Soc. 145, 864 (1998).

III- L'oxyde de zinc : un matériau technologique

III.1. Les variétés cristallines de ZnO

L'oxyde de zinc ZnO peut se présenter sous deux formes cristallines notées (A) et (B) (figure 6) selon la pression et la température.

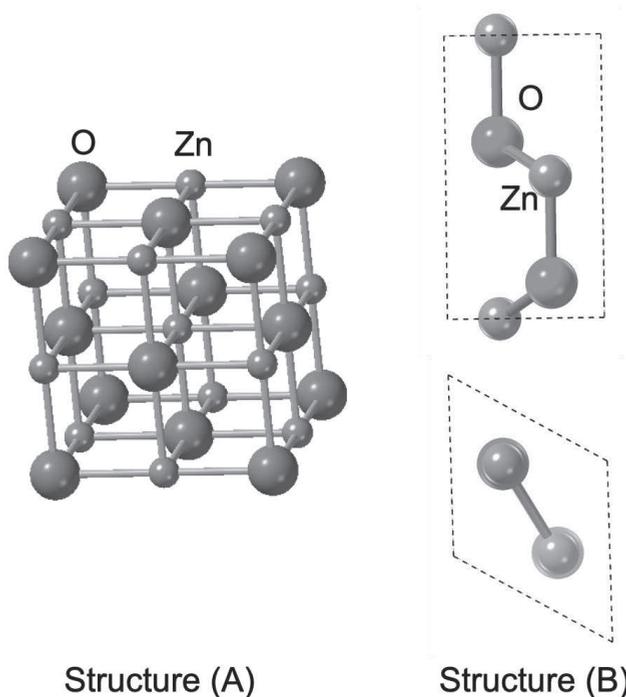


Figure 6 : Mailles des structures (A) et (B) de ZnO. La maille de la structure (B) est présentée sous deux angles différents.

- 53- A quel type de réseau cristallin correspond la structure (A) ?
- 54- Sans utiliser le volume de la maille, déterminer le(s) paramètre(s) de maille de la structure (A).
- 55- Dans quels types de polyèdre de coordination se situent les ions (cations et anions) dans la structure (A) ?
- 56- Déterminer le nombre de cations et le nombre d'anions par maille pour les structures (A) et (B). En déduire le rapport des compacités pour les structures (A) et (B).
- 57- Dans le diagramme de phase pression-température de la figure 7, indiquer, en le justifiant, lesquels des domaines (1) et (2) correspondent aux structures (A) et (B).

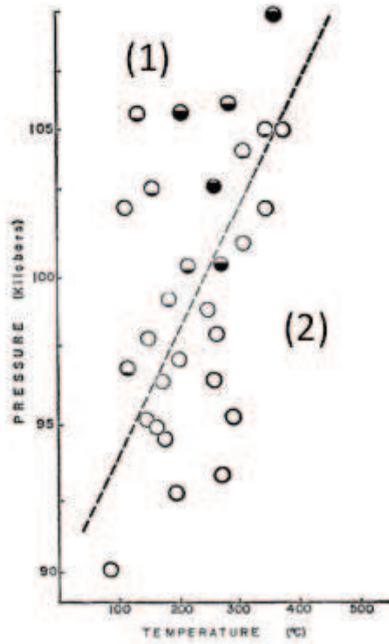


Figure 7 : Diagramme de phase pression-température de ZnO.⁶

⁶ D'après C. H. Bates *et al.*, *Science* 137, 993 (1962).

III.2. Réalisation d'une jonction ZnO sur Silicium

Document 4 : Description d'une jonction ZnO sur silicium

Une jonction est un dispositif constitué de l'association de deux matériaux ayant des propriétés électriques de natures différentes. Les jonctions interviennent au cœur de nombreux composants électroniques ou optoélectroniques. Dans une jonction, au moins un des deux matériaux est déposé sous forme de couche mince (épaisseur inférieure au micromètre) sur l'autre matériau, l'interface entre les deux matériaux étant plane.

Les couches minces de ZnO peuvent être déposées sur un substrat par différentes méthodes « physiques » ou « chimiques ». La technique *Pulsed Electron Deposition* (PED) compte parmi les méthodes physiques. Elle consiste à bombarder une cible, ici de ZnO, avec un faisceau pulsé d'électrons. L'impact du faisceau sur la cible provoque l'éjection d'atomes ou d'ions qui vont ensuite se redéposer sur le substrat, dans le cas présent un *wafer* de silicium, pour former une couche mince de ZnO. L'ensemble est placé dans une enceinte sous vide.

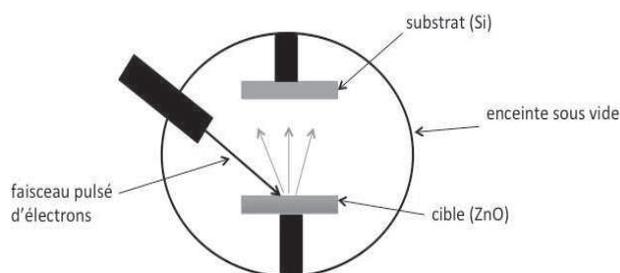


Schéma simplifié d'une enceinte de dépôt de couche mince par PED

Le substrat de silicium avant dépôt est naturellement recouvert d'une fine couche de silice SiO_2 de quelques nanomètres d'épaisseur. Cette couche persiste après dépôt de ZnO sur le substrat entre ZnO et Si.

Après dépôt, on peut être amené à effectuer un traitement thermique, appelé recuit, de la jonction afin d'améliorer la qualité cristalline de la couche mince de ZnO déposée. Les températures de recuit peuvent être suffisamment élevées pour induire des réactions entre les différentes phases solides présentes.

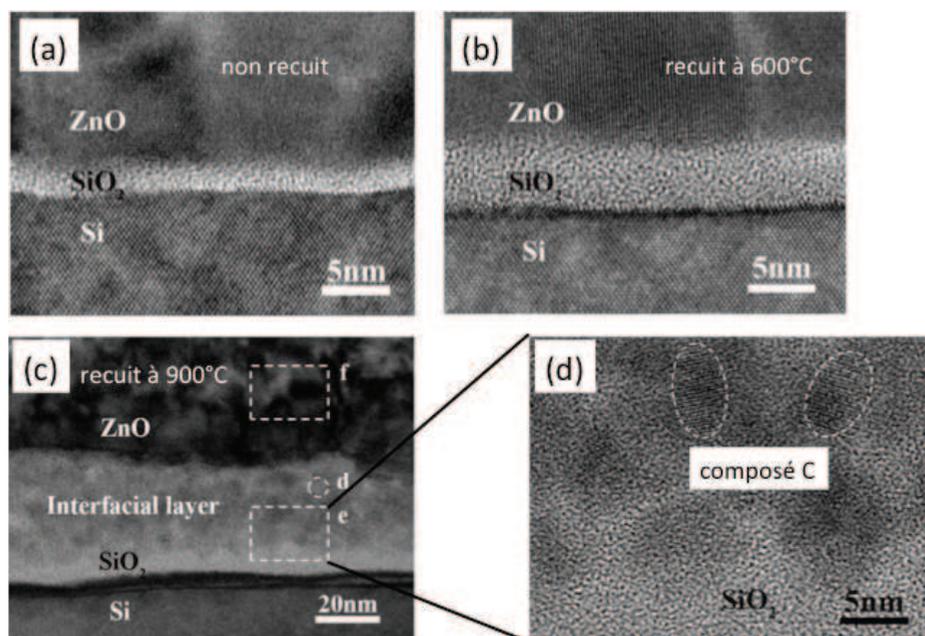


Figure 8 : Images en microscopie électronique à transmission (MET) d'une couche mince de ZnO déposée sur un substrat de silicium. (a) Sans recuit après le dépôt, (b) après un recuit à 600 °C après le dépôt, (c) après un recuit à 900°C, (d) vue agrandie d'une partie de la couche « *Interfacial layer* ».⁷

58- La figure 8b montre qu'après un recuit à 600 °C de la jonction, il s'est produit une augmentation de l'épaisseur de la couche de SiO₂ entre la couche de ZnO et le substrat de silicium. Quelle réaction pourrait expliquer la croissance de cette couche ?

59- Montrer que la réaction proposée est possible (on pourra choisir les conditions de la figure 8b).

⁷ D'après Q. Xie *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds* 642, 131–135 (2015).

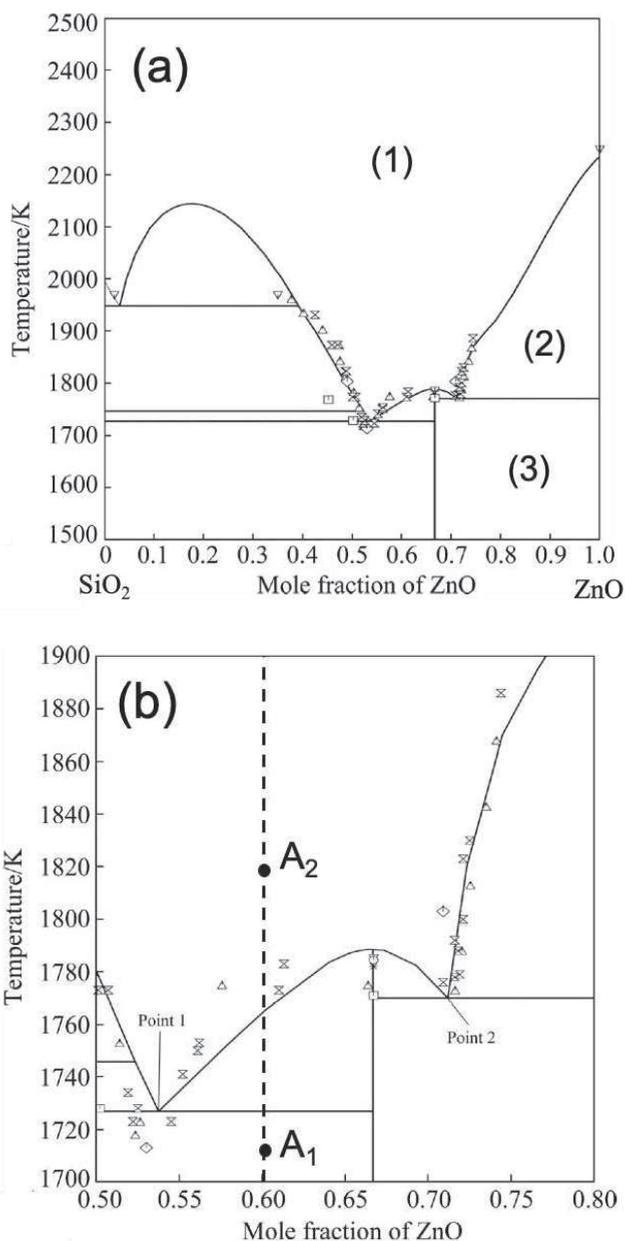


Figure 9 : Diagramme de phase du système ZnO-SiO₂ à pression ordinaire.⁸ (a) Diagramme complet, (b) agrandissement de la partie centrale du diagramme.

Important : en dessous de 1700 K, les phases sont inchangées.

Lorsqu'on recuit la jonction à plus haute température (typiquement 900 °C), en plus de la croissance de la couche de SiO₂, on observe à l'intérieur de cette couche (« *Interfacial layer* » sur la figure 8c), la formation de nano-cristaux d'un autre composé, noté composé C (zones entourées sur la figure 8d).

⁸ D'après I. Isomäki et al. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 28, 1869–1877 (2018)

- 60-** Identifier le composé C et déterminer sa température de fusion.
- 61-** Proposer une hypothèse pour expliquer pourquoi le composé C n'est pas observé dans les jonctions recuites à 600 °C.
- 62-** Indiquer l'état, liquide ou solide et les constituants des phases présentes dans les domaines (1), (2) et (3) du diagramme de phases du système ZnO-SiO₂ (figure 9a).
- 63-** Comment nomme-t-on les points notés « Point 1 » et « Point 2 » sur le diagramme de phases (figure 9b) ?

On considère un mélange ZnO-SiO₂, dans les proportions représentées par la ligne pointillée verticale sur le diagramme de phases (figure 9b).

- 64-** Déterminer la composition des phases présentes et leurs proportions molaires au point A₁.
- 65-** Représenter, en l'expliquant, la courbe d'analyse thermique lorsqu'on chauffe le mélange à partir du point A₁ jusqu'au point A₂ (figure 9b).

Fin de l'épreuve

DONNEESConstantes d'équilibre β_n , K_S et K_e

$p\beta_1$	$p\beta_2$	$p\beta_3$	$p\beta_4$	pK_S	pK_e
-6,2	-10,1	-14,3	-15,5	16,5	14,0

Potentiels standards par rapport à l'électrode standard à l'hydrogène

Zn ²⁺ / Zn	O ₂ / H ₂ O	H ⁺ / H ₂
-0,76 V	1,23 V	0 V

1 Faraday (F) = 96 500 C

$$\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V à } T = 25 \text{ °C}$$

Masse molaire de O : 16,00 g.mol⁻¹Masse molaire de Zn : 65,41 g.mol⁻¹Masse volumique de ZnO : $\rho = 5,6 \text{ g.cm}^{-3}$

Energies des orbitales atomiques de H et O

1s (H)	2s (O)	2p (O)
-13,6 eV	-32,3 eV	-15,8 eV

Rayons ioniques

Zn ²⁺	O ²⁻
0,074 nm	0,140 nm

Volumes des mailles des structures (A) et (B) de ZnO

Structure (A)	Structure (B)
0,0784 nm ³	0,0476 nm ³

Températures de fusion (T(K) = T(°C) + 273)

ZnO	SiO ₂
2247 K	1986 K

Grandeurs standard dans la gamme 600 °C – 900 °C

	Zn	Si	ZnO	SiO ₂
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	0	0	-340	-900
S_m^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	86	48	103	117

 $\Delta_f H^0$: enthalpie molaire standard de formation, S_m^0 : entropie molaire standard

Tableau périodique

1	1.0079	H	Hydrogène	2	4.0026	He	Hélium
3	6.941	Li	Lithium	4	9.0122	Be	Béryllium
11	22.990	Na	Sodium	12	24.305	Mg	Magnésium
19	39.098	K	Potassium	20	40.078	Ca	Calcium
37	85.468	Rb	Rubidium	38	87.62	Sr	Strontium
55	132.91	Cs	Césium	56	137.33	Ba	Baryum
87	223	Fr	Francium	88	226	Ra	Radium
22	47.867	Ti	Titane	23	50.942	V	Vanadium
40	91.224	Zr	Zirconium	41	92.906	Nb	Niobium
72	178.49	Hf	Hafnium	73	180.95	Ta	Tantale
104	261	Rf	Rutherfordium	105	262	Db	Dubnium
106	263	Sg	Seaborgium	107	264	Bh	Bohrium
108	265	Hs	Hassium	109	266	Mt	Moscovium
110	267	Ds	Darmstadtium	111	268	Rg	Roentgenium
112	269	Cn	Copernicium	113	270	Nh	Nihonium
114	271	Fl	Flerovium	115	272	Mc	Moscovium
116	273	Lv	Livermorium	117	274	Ts	Tennesse
118	276	Og	Oganesson	119	277	Uu	Ununennium
29	63.546	Cu	Cuivre	30	65.39	Zn	Zinc
47	107.87	Ag	Argent	48	112.41	Cd	Cadmium
79	196.97	Au	Or	80	200.59	Hg	Mercure
111	208	Rn	Radon	112	209	Uc	Unocosmium
113	209	Nh	Nihonium	114	210	Fl	Flerovium
115	210	Mc	Moscovium	116	211	Lv	Livermorium
117	211	Ts	Tennesse	118	212	Og	Oganesson
26	55.845	Fe	Fer	27	58.933	Co	Cobalt
44	101.07	Ru	Ruthénium	45	102.91	Rh	Rhodium
76	195.08	Os	Osmium	77	197.22	Ir	Iridium
108	277	Hs	Hassium	109	278	Mt	Moscovium
110	281	Ds	Darmstadtium	111	282	Rg	Roentgenium
112	285	Cn	Copernicium	113	286	Nh	Nihonium
114	289	Fl	Flerovium	115	290	Mc	Moscovium
116	293	Lv	Livermorium	117	294	Ts	Tennesse
118	294	Og	Oganesson	119	295	Uu	Ununennium
28	58.933	Ni	Nickel	29	63.546	Cu	Cuivre
46	106.42	Pd	Palladium	47	107.87	Ag	Argent
78	195.08	Pt	Platine	79	196.97	Au	Or
110	281	Ds	Darmstadtium	111	282	Rg	Roentgenium
112	285	Cn	Copernicium	113	286	Nh	Nihonium
114	289	Fl	Flerovium	115	290	Mc	Moscovium
116	293	Lv	Livermorium	117	294	Ts	Tennesse
118	294	Og	Oganesson	119	295	Uu	Ununennium
31	69.723	Ga	Gallium	32	72.64	Ge	Germanium
49	114.82	In	Indium	50	118.71	Sn	Étain
81	204.38	Tl	Thallium	82	207.2	Pb	Plomb
113	284	Nh	Nihonium	114	285	Fl	Flerovium
115	286	Mc	Moscovium	116	287	Lv	Livermorium
117	288	Ts	Tennesse	118	289	Og	Oganesson
33	74.922	As	Arsenic	34	78.96	Se	Sélénium
51	121.76	Sb	Antimoine	52	127.6	Te	Tellure
83	208.98	Bi	Bismuth	84	209	Po	Polonium
115	288	Mc	Moscovium	116	289	Lv	Livermorium
117	290	Ts	Tennesse	118	291	Og	Oganesson
35	78.96	Br	Brome	36	79.904	Kr	Krypton
53	127.6	I	Iode	54	131.29	Xe	Xénon
85	210	At	Astato	86	222	Rn	Radon
117	292	Ts	Tennesse	118	293	Og	Oganesson
7	14.007	N	Azote	8	15.999	O	Oxygène
15	30.974	P	Phosphore	16	32.065	S	Soufre
33	74.922	As	Arsenic	34	78.96	Se	Sélénium
51	121.76	Sb	Antimoine	52	127.6	Te	Tellure
83	208.98	Bi	Bismuth	84	209	Po	Polonium
115	288	Mc	Moscovium	116	289	Lv	Livermorium
117	290	Ts	Tennesse	118	291	Og	Oganesson
6	12.011	C	Carbone	7	14.007	N	Azote
14	28.086	Si	Silicium	15	30.974	P	Phosphore
32	72.64	Ge	Germanium	33	74.922	As	Arsenic
50	118.71	Sn	Étain	51	121.76	Sb	Antimoine
82	207.2	Pb	Plomb	83	208.98	Bi	Bismuth
114	289	Fl	Flerovium	115	290	Mc	Moscovium
116	293	Lv	Livermorium	117	294	Ts	Tennesse
118	294	Og	Oganesson	119	295	Uu	Ununennium
9	18.998	F	Fluor	10	20.180	Ne	Neon
17	35.453	Cl	Chlore	18	39.948	Ar	Argon
35	79.904	Br	Brome	36	83.8	Kr	Krypton
53	126.9	I	Iode	54	131.29	Xe	Xénon
85	210	At	Astato	86	222	Rn	Radon
117	292	Ts	Tennesse	118	293	Og	Oganesson
57	138.91	La	Lanthane	58	140.12	Ce	Cérium
89	227	Ac	Actinium	90	232.04	Th	Thorium
91	231.04	Pa	Protactinium	92	238.03	U	Uranium
93	237	Np	Neptunium	94	244	Pu	Plutonium
95	243	Am	Americium	96	251	Cm	Curium
97	252	Bk	Berkélium	98	259	Cf	Californium
101	257	Fm	Fermium	102	265	No	Nobelium
103	262	Lr	Lawrencium	104	269	Rf	Rutherfordium
105	270	Db	Dubnium	106	276	Sg	Seaborgium
107	281	Bh	Bohrium	108	286	Hs	Hassium
109	291	Mt	Moscovium	110	296	Ds	Darmstadtium
111	293	Rg	Roentgenium	112	298	Cn	Copernicium
113	297	Nh	Nihonium	114	303	Fl	Flerovium
115	304	Mc	Moscovium	116	309	Lv	Livermorium
117	315	Ts	Tennesse	118	318	Og	Oganesson
69	168.93	Tm	Thulium	70	173.04	Yb	Ytterbium
71	174.97	Lu	Luétanium	72	177.05	Hf	Hafnium
73	178.49	Ta	Tantale	74	180.95	W	Tungstène
75	183.84	Re	Réhenium	76	186.21	Os	Osmium
77	192.22	Ir	Iridium	78	195.08	Pt	Platine
80	200.59	Hg	Mercure	81	204.38	Tl	Thallium
82	207.2	Pb	Plomb	83	208.98	Bi	Bismuth
84	209	Po	Polonium	85	210	At	Astato
86	222	Rn	Radon	87	223	Fr	Francium
88	226	Ra	Radium	89	227	Ac	Actinium
90	232.04	Th	Thorium	91	231.04	Pa	Protactinium
92	238.03	U	Uranium	93	237	Np	Neptunium
94	244	Pu	Plutonium	95	243	Am	Americium
96	251	Cm	Curium	97	252	Bk	Berkélium
98	259	Cf	Californium	99	265	Es	Einsteinium
100	269	Fm	Fermium	101	270	Md	Mendelevium
102	276	No	Nobelium	103	281	Lr	Lawrencium
104	286	Rf	Rutherfordium	105	291	Db	Dubnium
106	296	Sg	Seaborgium	107	303	Bh	Bohrium
108	303	Hs	Hassium	109	309	Mt	Moscovium
110	310	Ds	Darmstadtium	111	315	Rg	Roentgenium
112	318	Cn	Copernicium	113	323	Nh	Nihonium
114	326	Fl	Flerovium	115	330	Mc	Moscovium
116	338	Lv	Livermorium	117	345	Ts	Tennesse
118	350	Og	Oganesson	119	349	Uu	Ununennium

Z : masse
Symbole
Nom