

ANNEXES

TABLES DES MATIERES (ANNEXES)

<i>ANNEXE 1: Description des méthodes de diagnostics utilisées.</i>	239
I) LA SPECTROMETRIE DE MASSE:	239
Processus d'ionisation:	239
La séparation des ions par le quadripôle:	240
La détection des ions:	240
II) LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE; ANALYSE EDX.	240
III) LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS: XPS:	241
<i>ANNEXE 2: CALCULS SPECTROSCOPIQUES:</i>	242
I) Calcul de la température électronique:	242
II) Calcul de la température de vibration de O_2^+ (1^{er} système négatif: $^4\Sigma_g^- \rightarrow ^4\Pi_u$):	244
III) Calcul de la température de vibration de $N_2(C)$:	246
IV) Calcul de la température de rotation de OH.	247
V) Mesure de la température de rotation de N_2^+:	251
<i>ANNEXE 3: Récapitulatif des réactions mises en jeu dans le modèle:</i>	254
<i>ANNEXE 4: Une petite histoirede thèse:</i>	256
<i>REFERENCES Bibliographiques:</i>	259

ANNEXE 1: DESCRIPTION DES METHODES DE DIAGNOSTICS UTILISEES.

I) LA SPECTROMETRIE DE MASSE:

Le spectromètre de masse utilisé est un modèle EPIC500 de HIDEN équipé d'une interface d'acquisition des données reliée à un ordinateur permettant le traitement des données. Le spectromètre permet l'analyse des espèces neutres ainsi que des ions positifs et négatifs dans une gamme de masse allant de 1 à 500 unités de masse atomique.

Le principe du spectromètre quadripolaire est la séparation des ions en fonction de leur masse. Il y a trois étapes distinctes: L'ionisation, la séparation et la mesure.

Processus d'ionisation:

Les espèces neutres à l'état gazeux entrant dans la chambre d'ionisation sont ionisés par un filament chauffé qui émet des électrons d'énergie bien déterminée. L'efficacité d'ionisation dépend de la densité des électrons et de leur énergie. Nous choisirons 70 eV qui représente l'énergie que l'on trouve dans la littérature pour la plupart des spectres de fragmentation et qui correspond à la valeur maximale de la section efficace de nombreuses espèces.

La chambre d'ionisation associée au groupe de pompage composé d'une pompe turbomoléculaire est maintenue à une pression de 3.10^{-6} Pa.

Notons que le système utilisé permet l'analyse séparée des ions négatifs et positifs des espèces neutres par le biais d'un système composé d'un extracteur (qui permet d'extraire les ions de la phase gazeuse à l'aide d'une différence de potentiel au niveau du diaphragme d'échantillonnage des gaz) et d'un by-pass permettant de ne pas faire passer les ions dans la chambre d'ionisation afin de les envoyer directement au niveau du quadripôle pour y être séparés.

La séparation des ions par le quadripôle:

Il est possible de sélectionner les ions en masse à l'aide d'un champ magnétique créé par une différence de potentiel appliqué en opposition de phase sur les électrodes cylindriques.

La détection des ions:

Les ions ainsi séparés électriquement en arrivant sur un collecteur où ils se déchargent. Le courant est transformé en un signal proportionnel par un convertisseur courant-tension.

Si les courants ioniques sont faibles, un multiplicateur d'électrons secondaires de type dynode, maintenu à 2200 volts est utilisé. Celui ci permet d'obtenir une amplification importante de courant.

II) LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE; ANALYSE EDX.

La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons primaires. Celui-ci émet alors des électrons secondaires qui sont caractéristiques de l'état de surface des premières dizaines de nanomètres de profondeur.

Pour améliorer l'étude par MEB, les couches sont métallisées à l'aide d'une couche d'or de 5 nm d'épaisseur par pulvérisation cathodique afin de limiter les éventuels effets de charge électrostatique par bombardement de la surface par les électrons.

Les deux microscopes à balayage utilisés (LEICA S440 du Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie de l'Université Pierre et Marie Curie et HITACHI S2500 du Service commun de Microscopie électronique de l'ENSCP) sont équipés d'un système d'analyse par spectrométrie de rayons X à sélection en énergie (EDS).

Cette technique permet la détermination de la nature et de la concentration des éléments présents. Son principe repose sur les bandes de valence et de conduction. En effet, le rayonnement X bombardant l'échantillon est absorbé par la bande de valence et provoque un départ des électrons vers les trous de la bande de conduction. La création de paire

électrons/trous provoque la création d'un photocourant. Par le biais d'un amplificateur, il est possible d'obtenir une impulsion proportionnelle à l'énergie du photon incident. Il est également possible d'effectuer une cartographie des différents éléments en surface de l'échantillon.

Le faisceau incident de rayons X (d'énergie 20keV) pénètre dans la couche à une profondeur de 500 nm environ permettant de connaître la composition et/ou la présence des différents éléments plus en profondeur que dans le cas des analyses XPS dont la profondeur d'analyse est de 5 nm.

III) LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS: XPS:

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X est une technique d'analyse de surface. Elle permet d'obtenir de multiples informations sur les couches minces sur une profondeur inférieure à 5nm.

Cette technique repose sur l'effet photoélectrique. L'échantillon irradié par des rayons X émet des photoélectrons. La mesure de l'énergie cinétique de ces photoélectrons émis permet de remonter à l'énergie de liaison des électrons. Le spectre obtenu provient de l'ensemble des électrons émis, avec un écart d'énergie dépendant de leur énergie cinétique. La relation de conservation de l'énergie dans le cas d'un atome libre s'écrit:

$$h.\nu = E_{\text{cin}} + E_{\text{liaison}} + E_{\text{recul}}$$

L'énergie de recul est négligeable. Connaissant alors $h\nu$ (le rayon excitateur est fourni par une anticathode Al) et E_{cin} , on en déduit l'énergie de la liaison.

Les analyses XPS ont été effectuées en collaboration avec le laboratoire ITODYS de l'université Paris VII. Les spectres sont enregistrés au moyen d'un spectromètre SSI (Surface Science Instrument), doté d'une source monochromatique Al $K\alpha$ (1486.6 eV). Le spectromètre opère avec une énergie constante de l'analyseur fixée à 30eV afin de pouvoir avoir une bonne résolution spectrale et, dans le cas particulier de l'analyse de l'antimoine, pouvoir visualiser le doublet de Sb^{3d} .

ANNEXE 2: CALCULS SPECTROSCOPIQUES:

I) Calcul de la température électronique:

Une méthode de détermination expérimentale de la température électronique a été déterminée par Junck et Getty ^[1,2]. Cette détermination, effectuée sur un plasma d'argon pur en configuration ECR, est basée sur le rapport d'intensité de deux transitions électroniques d'argon mesurées par spectroscopie optique d'émission.

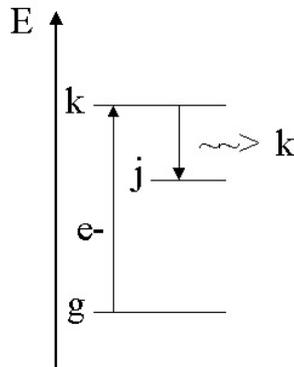


Figure 1: Représentation schématique de l'excitation par impact électronique direct.

Lors d'un processus d'excitation par impact électronique direct d'un état fondamental (g) vers un état (k) et d'une désexcitation radiative du niveau k (Figure 1), il est possible d'exprimer la densité de l'état excité par la relation suivante:

$$\frac{dn_k}{dt} = n_e \cdot n_g \cdot \langle \sigma v \rangle_{g-k} - \frac{n_k}{\tau_k} \quad [1]$$

- avec : n_e densité électronique
- n_g densité de l'espèce à l'état fondamental
- τ_k durée de vie de l'état excité k
- $\langle \sigma v \rangle$ coefficient d'excitation par impact électronique direct vers un état k

Le coefficient d'excitation par impact électronique direct est défini par le recouvrement entre la fonction de distribution en énergie des électrons et la courbe de section efficace de la transition donnée. Par cette formule, la vitesse d'excitation est donc fonction de la fdee.

ANNEXES

D'un point de vue expérimental, l'intensité observée d'une raie par spectroscopie optique d'émission peut être exprimée par la formule suivante:

$$I_{kj} = \frac{n_k}{\tau_k} B_{kj} \frac{\Omega}{4\pi} = n_e n_g \langle \sigma v \rangle_{gk} B_{kj} \frac{\Omega}{4\pi} \quad [1]$$

Avec Ω angle solide du système de détection
 B_{kj} Coefficient de branchement; c'est-à-dire la probabilité de désexcitation de l'état k vers l'état j

En réalisant le rapport entre deux intensités de transitions différentes, et en supposant que les niveaux excités sont peuplés uniquement par impact électronique direct depuis l'état fondamental, il est possible d'écrire la relation suivante:

$$\frac{I_{kj}}{I_{mn}} = \frac{B_{kj} \langle \sigma v \rangle_{gk}}{B_{mn} \langle \sigma v \rangle_{gm}} \quad [1]$$

Les coefficients de branchements étant des constantes et les coefficients d'excitations n'étant fonction que de la fonction de distribution d'énergie des électrons (c'est à dire à la température électronique), il est possible de relier le rapport entre des intensités à la température électronique dans le plasma.

D'un point de vue expérimental, le rapport d'intensité nécessite de connaître l'intensité corrigée par la sensibilité du système d'acquisition composé du spectromètre et de l'ensemble fibre optique-système de focalisation par la formule suivante:

$$I_{\text{corr}(\lambda)} = \frac{I_{\text{brute}(\lambda)}}{\alpha(\lambda)}$$

avec $I_{\text{corr}(\lambda)}$: Intensité corrigée
 $I_{\text{brute}(\lambda)}$: Intensité enregistrée
 $\alpha(\lambda)$: Sensibilité du système
 λ : Longueur d'onde

La sélectivité du système est déterminée à l'aide d'une lampe à tungstène OSRAM en effectuant le rapport entre le spectre expérimental enregistré et le spectre théorique d'émission du tungstène.

ANNEXES

II) Calcul de la température de vibration de O_2^+ (1^{er} système négatif: $4\Sigma_g^- \rightarrow 4\Pi_u$):

La température de vibration de O_2^+ peut être liée à l'intensité du pic de vibration (v') à l'aide de la relation suivante:

$$I_{(v',v'')} = K * q_{(v',v'')} * \nu_{(v',v'')}^4 * e^{-\frac{h.c.G(v')}{k.T_{vib}}} \quad [3]$$

avec	K :	Constante
	$q_{(v',v'')}$:	Facteur de Franck-Condon.
	$\nu_{(v',v'')}$:	Nombre d'onde de l'émission.
	$h.c.G(v')$:	Energie de vibration de la molécule.

La valeur de $G(v')$ nous est donnée par la relation suivante :

$$G(v') = \omega_e(v'+1/2) - \omega_e x_e(v'+1/2)^2 + \dots$$

Les valeurs des facteurs ω_e et $\omega_e x_e$ sont données par la littérature ^[3] pour un grand nombre de molécules. ω_e et $\omega_e x_e$ sont des constantes énergétiques permettant de définir l'énergie de vibration d'une molécule.

Les valeurs des facteurs de Franck-Condon sont caractéristiques d'une transition donnée pour une molécule particulière. Ces données sont accessibles dans la littérature ^[4].

Pour la détermination de cette température, nous allons travailler sur les têtes de vibration à l'aide des bandes des transitions $0 \rightarrow 0$, $1 \rightarrow 0$ et $2 \rightarrow 0$ du 1^{er} système négatif de O_2^+ : $4\Sigma_g^- \rightarrow 4\Pi_u$. Nous pouvons voir sur la Figure 2, le spectre de O_2^+ dans la région considérée pour un plasma d'oxygène pur à une pression de 15 Pa et une puissance de 200 watts. Les trois raies utilisées (marquées sur le spectre par des flèches) sortent respectivement aux longueurs d'onde 529.57 nm, 563.19 nm et 602.64 nm.

ANNEXES

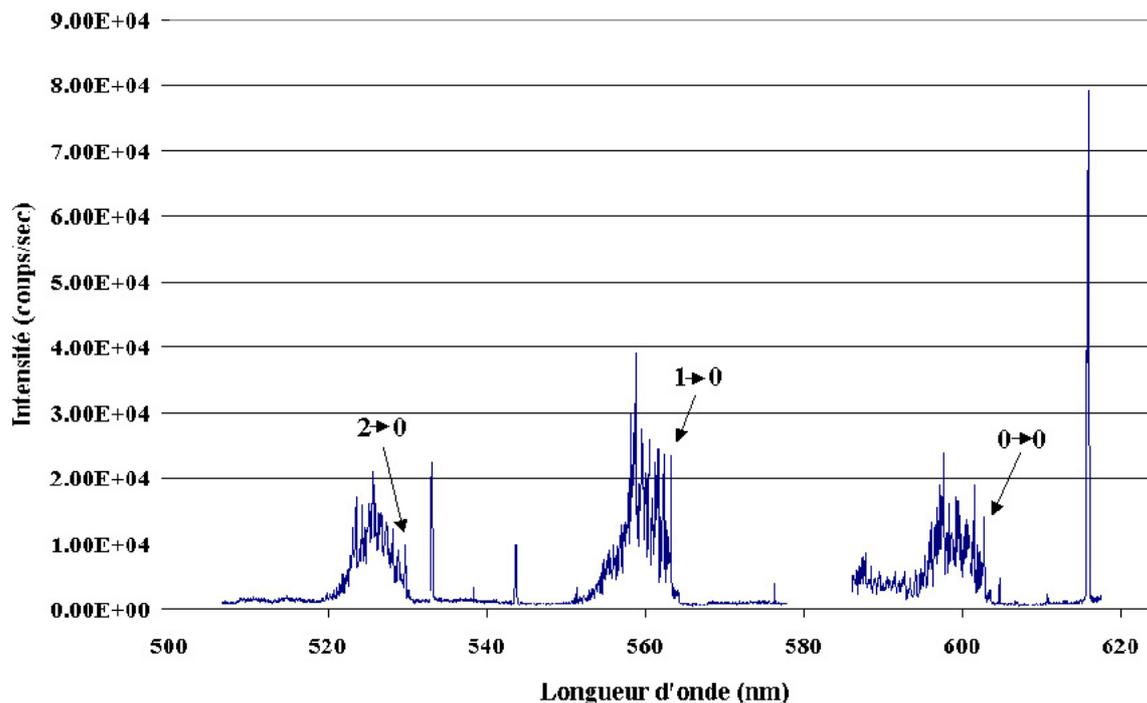


Figure 2: Spectre général des trois têtes de bandes du 1er système négatif: ${}^4\Sigma_g^- \rightarrow {}^4\Pi_u$ de O_2^+ plasma d'oxygène pur; Pression:15 Pa; Puissance:200 watts

Dans le cas de O_2^+ , les différents paramètres et constantes utilisés sont les suivants:

Constante de Planck: $h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Constante de Boltzmann: $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

Célérité de la lumière: $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$

Constantes énergétiques: $\omega_e : 1196.7 \text{ cm}^{-1}$

$\omega_e \cdot X_e = 17.09 \text{ cm}^{-1}$

Transition	Longueur d'onde (nm)	$u_{(v',v'')}$ (cm^{-1})	Facteur de Franck-Condon	$G_{(v')}$ (cm^{-1})
$0 \rightarrow 0$	602.64	16593.6	0.267	594.1
$1 \rightarrow 0$	563.19	17756.0	0.432	1756.6
$2 \rightarrow 0$	529.57	18883.2	0.248	2884.9

Tableau 1 : Mesure de la température de vibration de O_2^+
Récapitulatif des données concernant les trois raies

ANNEXES

Lorsque l'on trace la courbe $\ln\left(\frac{I}{q_{(v',v'')} \cdot \nu_{(v',v'')}^4}\right)$ en fonction de $G_{(v')}$, on obtient une droite dont la pente est inversement proportionnelle à la température de vibration.

A l'aide de cette technique, nous pouvons donc estimer la température de vibration de O_2^+ avec une précision de 15% de la mesure.

III) Calcul de la température de vibration de $N_2(C)$:

Les mesures de la température de N_2 (C) se font sur la séquence $\Delta v = -2$ de la transition $C^3 \Pi_u, v' \rightarrow B^3 \Pi_g, v''$.

L'intensité d'une raie lumineuse est donnée par l'expression:

$$I_{(v',v'')} = K \cdot q_{(v',v'')} \cdot \nu_{(v',v'')}^4 \cdot \exp\left(\frac{-h.c.G_{(v')}}{k.T_{\text{vib}}}\right)$$

avec	K :	Constante
	$q_{(v',v'')}$:	Facteur de Franck-Condon.
	$\nu_{(v',v'')}$:	Nombre d'onde de l'émission.
	$h.c.G_{(v')}$:	Energie de vibration de la molécule.

La valeur de $G_{(v')}$ nous est donnée par la relation suivante :

$$G(v') = \omega_e (v' + 1/2) + \omega_e x_e (v' + 1/2)^2 + \dots$$

En traçant la courbe $\ln\left(\frac{I}{q_{(v',v'')} \cdot \nu_{(v',v'')}^4}\right)$ en fonction de $G_{(v')}$, on obtient une droite dont la pente est inversement proportionnelle à la valeur de la température de vibration.

Dans le cas de N_2 ($C^3 \Pi_u$), les différents paramètres sont:

Constante de Planck:	$h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
Constante de Boltzmann:	$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
Célérité de la lumière:	$c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$

ANNEXES

Constantes énergétiques: $\omega_e : 2035.1 \text{ cm}^{-1}$
 $\omega_e \cdot x_e = 17.08 \text{ cm}^{-1}$

Transition	Longueur d'onde (nm)	Facteur de Franck-Condon
$0 \rightarrow 2$	380.5	0.1469
$1 \rightarrow 3$	375.5	0.2002
$2 \rightarrow 4$	371.0	0.1614

Les valeurs de température de vibration peuvent être estimées avec un erreur de 5%.

Il est possible de remonter à la température de vibration de l'état fondamental (X) de N_2 à partir de celle de l'état excité (C) ^[5].

IV) Calcul de la température de rotation de OH.

Le calcul de la température de rotation de OH s'est faite en deux étapes. Dans un premier temps, nous avons effectué une comparaison entre les spectres expérimentaux de OH (transition $A^2\Sigma^+, v'=0 \rightarrow X^2\Pi_i, v'=0$) avec des spectres synthétiques basés sur les travaux de A. Ricard ^[6].

On peut voir sur les figures 3, 4 et 5, un exemple de spectres synthétiques pour deux températures de rotation différentes ainsi qu'un spectre expérimental effectué pour un plasma $\text{Ar}+\text{O}_2$ (débits respectifs 3 et 6 sccm) à une pression de 15 Pa et une puissance de 190 watts.

La détermination de la température rotationnelle de OH se fait en comparant le rapport des deux raies situées à 309.07 nm et à 310.02 nm.

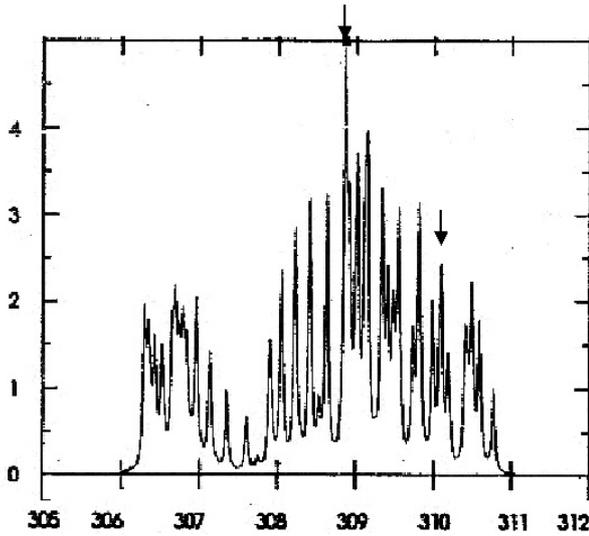


Figure 3 :Spectre synthétique calculé pour une température $T=1000\text{ K}$ ^[6]

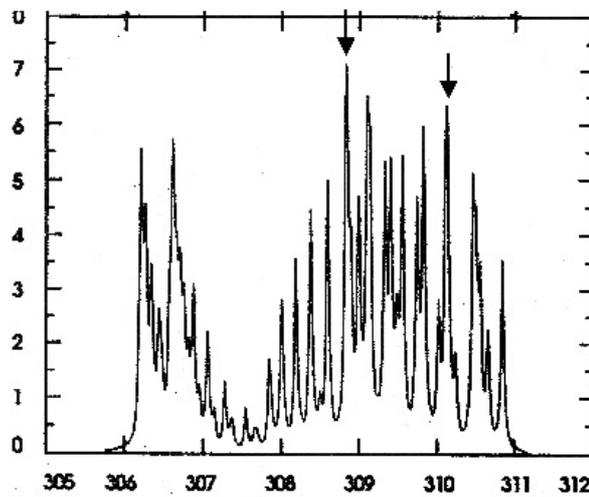


Figure 4: Spectre synthétique calculé pour une température $T=1600\text{ K}$ ^[6]

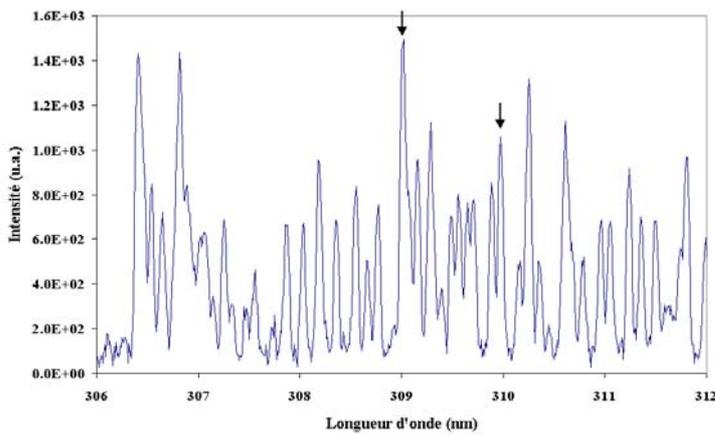


Figure 5: Spectre expérimental plasma $\text{Ar}+\text{O}_2$ (Ar :33% - O_2 :66%)
Pression : 15 Pa Puissance : 190 watts.

Dans ce cas, nous pouvons constater que la température rotationnelle de OH trouvée serait aux environs de 1200-1500 K. cette valeur est nettement trop élevée pour un plasma hors équilibre.

ANNEXES

En fait, la détermination d'une température rotationnelle de OH dans le cas où nous sommes en présence d'une décharge d'argon est faussée par une réaction parasite mettant en jeu les métastables de l'argon. En effet, l'argon agit sur l'eau pour former OH qui vient surélever la valeur de la température de rotation de OH proprement dit selon la réaction suivante:



Nous allons donc avoir une double distribution de population rotationnelle des molécules OH: l'une correspondant à OH* initial (issu de l'excitation par impact électronique direct) et l'autre correspondant à OH* formé par l'action des métastables d'argon sur l'eau. Cette double population permet de déterminer deux températures de rotation: la première caractéristique de la température du plasma et la seconde caractéristique de l'action des métastables sur l'eau [7] .

Pour le calcul de la température de rotation de OH et des populations, on se base sur les raies de la branche Q₂ de la transition $^2\Sigma^+(v'=0) \rightarrow ^2\Pi(v'=0)$ situées entre 308 et 322 nm. Il est nécessaire d'avoir une bonne résolution spectrale car dans ce domaine de longueur , il y a superposition de plusieurs branches de rotation et de vibration [9].

L'intensité d'une raie de transition $n \rightarrow m$ est donnée par la relation suivante:

$$I_{nm} = A_{nm} \cdot h \cdot \nu_{nm} \cdot N_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_n}{k \cdot T}\right)}$$

Avec: A_{nm} représente la probabilité que la transition $n \rightarrow m$ puisse se produire,

ν_{nm} est le nombre d'onde auquel se produit la transition

N_0 est une constante

E_n l'énergie de l'état n

T représente la température de rotation.

A_{nm} et E_n sont des données caractéristiques de l'espèce et de la transition que l'on trouve dans la littérature [10]. L'ensemble des données nécessaires à ce calcul est présenté en annexe.

En traçant la courbe $[\log(I_{nm}) - \log(A_{nm})]$ en fonction de E_n , nous allons obtenir une droite dont le pente est inversement proportionnelle à la température rotationnelle de OH.

ANNEXES

Dans le cas où nous avons une double distribution de population due à l'action de l'argon métastable, la courbe tracée sera composée de deux pentes différentes: la droite définie par les points correspondants à des valeurs de K (nombre de rotation) inférieur à 6 donne accès à la température du gaz alors que pour des valeurs de K supérieures (typiquement $K > 9$), la température rend compte de la contribution de la dissociation de l'eau par l'argon ^[7].

Le tableau suivant présente l'ensemble des données pour le système $A^2\Sigma^+$, $v'=0$, branche Q_2 .

K	ν (cm-1)	λ (nm)	A_{nm}	$E_n(^2\Sigma)$
1	32348.15	309.14	5.30	32474.30
2	32354.55	309.08	11.00	32541.98
3	32354.55	309.08	18.20	32643.45
4	32349.29	309.13	26.10	32778.49
5	32338.86	309.23	34.40	32947.05
6	32323.96	309.37	42.60	33148.73
7	32304.83	309.55	51.00	33383.26
8	32281.74	309.77	59.30	33650.38
9	32254.86	310.03	67.70	33949.67
10	32224.23	310.33	76.00	34280.64
11	32189.94	310.66	84.20	34642.92
12	32151.97	311.02	92.50	35035.86
13	32110.35	311.43	100.70	35459.02
14	32065.05	311.87	108.90	35911.59
15	32016.08	312.34	117.10	36393.24
16	31963.32	312.86	125.20	36902.90
17	31906.78	313.41	133.40	37440.15
18	31846.78	314.00	141.50	38003.93
19	31782.09	314.64	149.60	38593.62
20	31713.78	315.32	157.70	39208.99
21	31641.40	316.04	165.80	39847.20
22	31564.85	316.81	173.90	40509.23
23	31484.02	317.62	182.00	41193.51
24	31398.78	318.48	190.10	41898.86
25	31308.97	319.40	198.20	42624.65

ANNEXES

Comme on peut le voir sur la Figure 6 [7], lorsque l'on diminue la pression partielle d'eau dans la décharge (courbe b), les valeurs de température du gaz ne sont pas changées (320 K à 10% près) mais la température due à l'excitation rotationnelle de OH est plus faible.

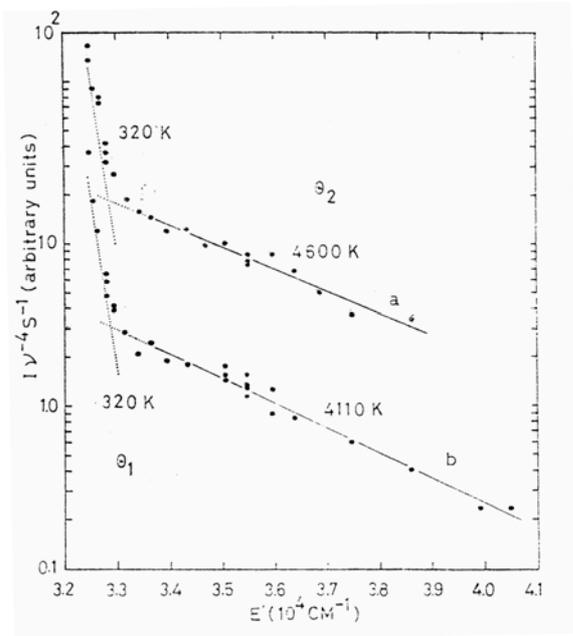


Figure 6 : Distributions des populations rotationnelles de OH [7]:

**$P_{Ar}=0.7$ Torr, $P_{H_2O}=0.025$ Torr
 $P_{Ar}=1.5$ Torr, $P_{H_2O}=0.025$ Torr
Puissance 30 watts.**

Cette méthode présente le double avantage d'avoir une bonne précision (le fait de prendre de nombreux points permet d'éliminer d'éventuels points défectueux) et de se rendre compte facilement de la présence de différents états d'équilibre rotationnel (deux dans notre cas). Cependant, une calibration préalable de l'appareil est nécessaire afin de s'affranchir de tout problème de bruit de fond continu lors de l'enregistrement des spectres pouvant fortement perturber le calcul.

V) Mesure de la température de rotation de N_2^+ :

Cette mesure va être effectuée sur la branche R_0 de la transition $B^2\Sigma_u^+, v'=0 \rightarrow X^2\Sigma_g^+, v''=0$ de N_2^+ .

La Figure 7 nous montre l'exemple d'un spectre de rotation de N_2^+ avec l'attribution de pics R_N .

ANNEXES

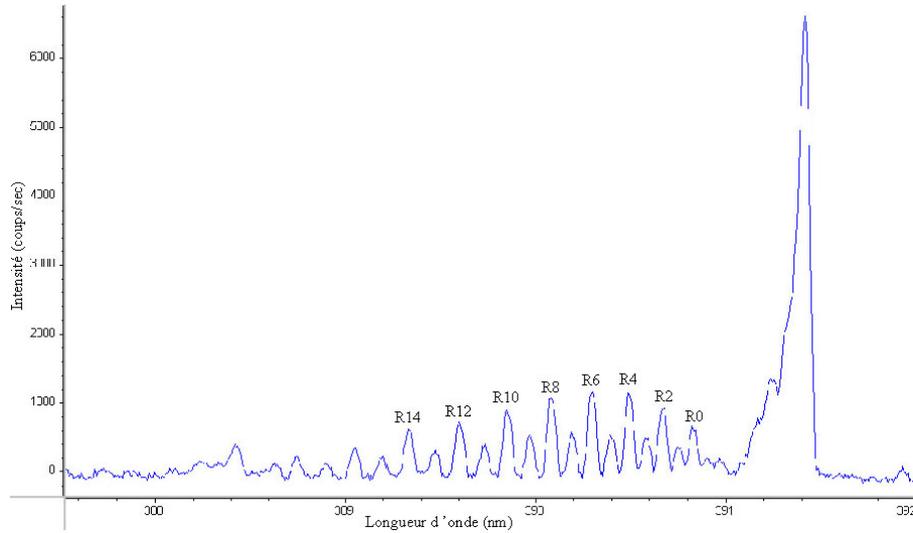


Figure 7: Spectre de la séquence rotationnelle de la branche R₀ de la transition B²Σ_u⁺, v'=0 → X²Σ_g⁺, v''=0 de N₂⁺. Plasma: oxygène pur + traces N₂; Pression 15Pa; Puissance: 190 watts.

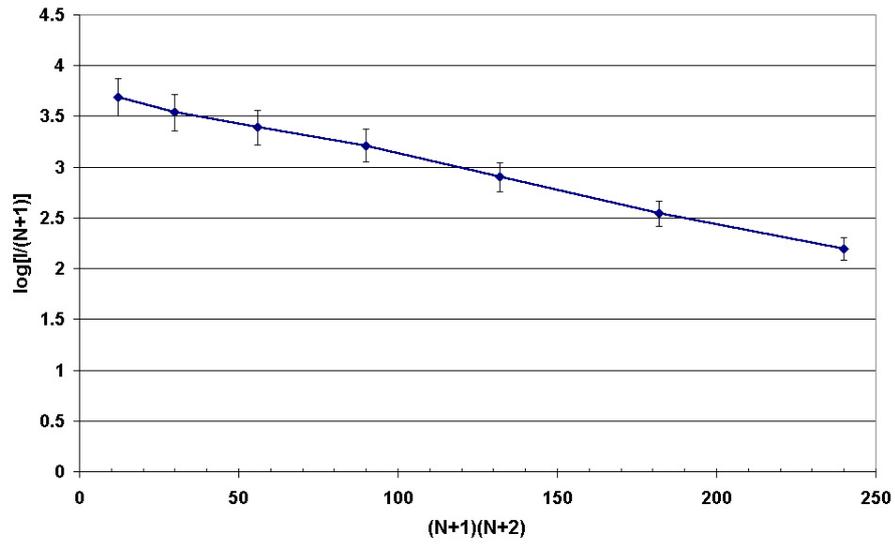
Dans le cas d'une distribution de Boltzmann des niveaux rotationnels de N₂⁺, les intensités I_N des différentes raies rotationnelles se repartissent selon la relation:

$$\ln \left(\frac{I_N}{N+1} \right) = [(N+1).(N+2)] \cdot \left(\frac{-B_0'.h.c}{k.T_{rot}} \right)$$

Avec $\frac{B_0'.h.c}{k.T_{rot}} = \frac{3}{T_{rot}}$

En traçant $\ln \left(\frac{I_{RN}}{N+1} \right)$ en fonction de [(N+1).(N+2)] (cf. Figure 8), on obtient une droite dont la pente est inversement proportionnelle à la température de rotation de N₂⁺ (obtenue en degrés Kelvin).

ANNEXES



**Figure 8: Calcul de la température de rotation de N_2^+ .
Plasma: oxygène pur + traces N_2 ; Pression 15Pa; Puissance: 190 watts.**

ANNEXE 3: RECAPITULATIF DES REACTIONS MISES EN JEU DANS LE MODELE:

N°	équation	Commentaires	Réf.
Excitation			
2	$e^- + O_2^{*d} \rightarrow O_2^{*s} + e^-$	Excitation du 1 ^{er} au 2 ^e métastable	11
4	$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{*d} + e^-$	Excitation 1 ^{er} métastable	11
40	$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{*s} + e^-$	Excitation du 2 ^e métastable	11
55	$e^- + O \rightarrow O^{1d} + e^-$	Excitation du 1 ^{er} métastable de l'oxygène atomique	12
59	$e^- + O \rightarrow O^{1s} + e^-$	Excitation du 1 ^{er} métastable de l'oxygène atomique	12
29	$e^- + Ar \rightarrow Ar^* + 2e^-$	Excitation du 1 ^{er} métastable de l'argon	11
Déexcitation			
1	$e^- + O_2^{*d} \rightarrow O_2 + e^-$	Déexcitation 1 ^{er} métastable	11
41	$e^- + O_2^{*s} \rightarrow O_2 + e^-$	Déexcitation du 2 ^e métastable	11
3	$e^- + O_2^{*s} \rightarrow O_2^{*d} + e^-$	Déexcitation du 2 ^e au 1 ^{er} métastable	11
57	$O^{1d} + O \rightarrow 2 O$	Déexcitation du 1 ^{er} métastable de l'oxygène atomique	13
58	$e^- + O^{1s} \rightarrow O + e^-$	Déexcitation du 1 ^{er} métastable de l'oxygène atomique	12
30	$e^- + Ar^* \rightarrow Ar + 2e^-$	Déexcitation du métastable de l'argon	11
32	$O_2 + Ar^* \rightarrow Ar + O_2$	Déexcitation du métastable de l'argon	14
33	$O + Ar^* \rightarrow Ar + O$	Déexcitation du métastable de l'argon	14
Dissociation			
6	$e^- + O_2^{*d} \rightarrow O + O^-$	Attachement dissociatif 1 ^{er} métastable	11
7	$e^- + O_2^{*s} \rightarrow O + O^-$	Attachement dissociatif 2 ^e métastable	11
8	$e^- + O_2 \rightarrow O + O^-$	Attachement dissociatif	11
9	$e^- + O_2 \rightarrow O + O^{1s} + e^-$	Dissociation à 6 ev	11
10	$e^- + O_2^{*d} \rightarrow O + O^{1s} + e^-$	Dissociation à 6 ev du 1 ^{er} métastable	11
11	$e^- + O_2^{*s} \rightarrow O + O^{1s} + e^-$	Dissociation à 6 ev du 2 ^e métastable	11
42	$e^- + O_2 \rightarrow O + O + e^-$	Dissociation à 8.4 ev	11
43	$e^- + O_2^{*d} \rightarrow O + O + e^-$	Dissociation à 8.4 ev du 1 ^{er} métastable	11
44	$e^- + O_2^{*s} \rightarrow O + O + e^-$	Dissociation à 8.4 ev du 2 ^e métastable	11
45	$e^- + O_2 \rightarrow O + O + e^-$	Dissociation à 9 ev	11
46	$e^- + O_2^{*d} \rightarrow O + O + e^-$	Dissociation à 9 ev du 1 ^{er} métastable	11
47	$e^- + O_2^{*s} \rightarrow O + O + e^-$	Dissociation à 9 ev du 2 ^e métastable	11
34	$O_2 + Ar^* \rightarrow Ar + O + O$	Dissociation de O ₂ par l'argon métastable	14
Ionisation			
14	$e^- + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2e^-$	Ionisation de l'oxygène	11
12	$e^- + O_2^{*d} \rightarrow O_2^+ + 2e^-$	Ionisation du 1 ^{er} métastable	11
13	$e^- + O_2^{*s} \rightarrow O_2^+ + 2e^-$	Ionisation du 2 ^e métastable	11
22	$e^- + O \rightarrow O^+ + 2e^-$	Ionisation de l'oxygène atomique	12
36	$O + Ar^+ \rightarrow O^+ + Ar$	Ionisation de l'oxygène atomique par Ar ⁺	14
56	$e^- + O^{1d} \rightarrow O^+ + 2e^-$	Ionisation du 1 ^{er} métastable de l'oxygène atomique	12
60	$e^- + O^{1s} \rightarrow 2e^- + O^+$	Ionisation du 2 ^e métastable de l'oxygène atomique	12
27	$e^- + Ar \rightarrow Ar^+ + 2e^-$	Ionisation de l'argon	11
28	$e^- + Ar^* \rightarrow Ar^+ + 2e^-$	Ionisation du métastable de l'argon	11

ANNEXES

Neutralisation			
53	$2e^- + O_2^+ \rightarrow O_2 + e^-$	Neutralisation	11
54	$2e^- + O^+ \rightarrow O + e^-$	Neutralisation	12
5	$e^- + O^+ \rightarrow O + 2e^-$	Neutralisation	15
19	$O_2^- + O_2^+ \rightarrow 2O_2$	Neutralisation	13, 16
20	$O_2^- + O^+ \rightarrow O_2 + O$	Neutralisation	13, 16
21	$O^- + O_2^+ \rightarrow O_2 + O$	Neutralisation	13
31	$O^- + Ar^+ \rightarrow Ar + O$	Neutralisation	14
52	$O^+ + O^- \rightarrow 2O$	Neutralisation	15
Processus doubles			
35	$O_2 + Ar^+ \rightarrow O_2^+ + Ar$	Transfert de charge	14
48	$O_2^- + O \rightarrow O^- + O_2$	Transfert de charge	15
15	$O^- + O \rightarrow O_2 + e^-$	Recombinaison + neutralisation	13, 16
18	$O^- + O_2^{*d} \rightarrow O_2^- + O$	Recombinaison + neutralisation	13, 16
16	$O^- + O_2^{*b} \rightarrow O + O_2 + e^-$	Neutralisation + désexcitation	16
50	$O_2^- + O_2^+ \rightarrow O_2 + 2O$	Neutralisation + dissociation	15
51	$O_2^- + O_2^{*d} \rightarrow 2O_2 + e^-$	Neutralisation + Désexcitation	15
Chimie de l'ozone			
49	$O_2^- + O \rightarrow O_3 + e^-$	Formation de l'ozone	15
17	$O^- + O_2^{*d} \rightarrow O_3 + e^-$	Formation de l'ozone	13, 15
23	$O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2^{*d}$	Consommation de l'ozone	15
24	$O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2^{*b}$	Consommation de l'ozone	15
25	$O_3 + O_2 \rightarrow 2O_2 + O$	Consommation de l'ozone	13, 15
26	$O_3 + O \rightarrow 2O_2$	Consommation de l'ozone	13, 15
37	$e^- + O_3 \rightarrow O_2^- + O$	Consommation de l'ozone	14
38	$e^- + O_3 \rightarrow O_2 + O + e^-$	Consommation de l'ozone	14
39	$e^- + O_3 \rightarrow O_2 + O^-$	Consommation de l'ozone	15

REACTION DE SURFACE

nombre de réactions: 9

N°	équation	données, commentaires
1	$O \rightarrow \frac{1}{2} O_2$	$\delta = 0.6 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ $\rho = 0.1$
2	$O_2^{*d} \rightarrow O_2$	$\delta = 0.6 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ $\rho = 10^{-5}$
3	$O_2^{*s} \rightarrow O_2$	$\delta = 0.6 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ $\rho = 10^{-5}$
4	$O_2^+ \rightarrow O_2$	$\delta = 0.6 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ $\rho = 1.0$
5	$O_2^- \rightarrow O_2$	$\delta = 0.6 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ $\rho = 0.0$
6	$O^- \rightarrow O$	$\delta = 0.6 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ $\rho = 0.0$
7	$O^+ \rightarrow O$	$\delta = 0.6 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ $\rho = 1.0$
8	$Ar^+ \rightarrow Ar$	$\delta = 0.6 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ $\rho = 1.0$
9	$Ar^* \rightarrow Ar$	$\delta = 0.6 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ $\rho = 10^{-5}$

ANNEXES

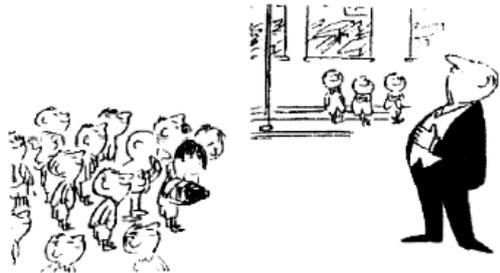
ANNEXE 4: UNE PETITE HISTOIREDE THESE:

Ce document m'est parvenu un beau jour et je ne voudrais pas qu'il puisse un jour être oublié par tous ceux qui me suivront dans le chemin de la thèse.

Le petit Nicolas en thèse

Le Directeur de Thèse

Pour commencer une thèse, il faut avoir un patron. Un patron, c'est un monsieur très, très fort qui me pose un problème et qui va m'aider à le résoudre. Là, c'est mon patron photographié par Christian Mercatier-Bresson.



La Recherche

Au début, c'est tellement compliqué, on n'y comprend rien..



THEOREME 1 - On a l'inégalité

$$\sum_{n \leq x} \frac{|\kappa_n| (|\kappa_n| - 1)}{n^2} \log \left(\frac{|\kappa_n| - 1}{n c n} \right) + \frac{K-1}{K} \sum_{n \leq x} \sum_{d|n} |\log |a_n|| \leq \left(1 - \frac{1}{K}\right) \frac{2D}{K} \sum_{n=1}^K \lambda(\alpha_n) + \frac{D}{K} \left(1 + \frac{|\kappa|}{2D} + \log \frac{K}{\gamma}\right)$$

On peut passer des heures et des heures à chercher sans rien trouver. Dans ces moments-là, mon papa et ma maman sont drôlement inquiets et quand ma maman demande si c'était une bonne idée de faire faire une thèse au petit (c'est moi), mon papa ouvre la bouche sans parler, il agite les bras, et il s'en va lire le journal dans le salon



La Découverte

Des fois, c'est super, parce que je découvre des trucs que mon patron m'avait demandés. Evidemment, ça peut arriver à n'importe quelle heure, et mes parents ne sont pas toujours ravis.



ANNEXES



Ils se demandent si je ne deviens pas complètement fou, mais ma maman sait que mon papa n'aime pas qu'elle le lui dise.

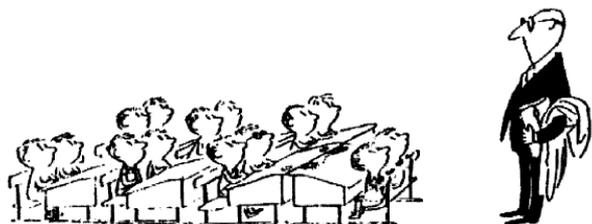
Moi, je trouve ça plutôt normal d'être content. D'ailleurs, quand mon patron trouve un théorème, il est super fier et ses copains (qui sont aussi des gens très, très forts) sont super contents de lui. Mais ça mes parents, ils ne le savent pas.



Des fois aussi, ça se passe mal, parce que je me trompe. Et quand je me trompe, avec mon patron, ça ne rigole pas, mais alors pas du tout. 'Regardez moi dans les yeux, Nicolas', il me dit pas content du tout. 'Vous appelez ça du travail, peut-être ?' qu'il me demande. Eh ben, là, ça l'air d'une question, mais il ne faut surtout pas répondre, parce que sinon, il se fâche tout rouge !

Les Séminaires

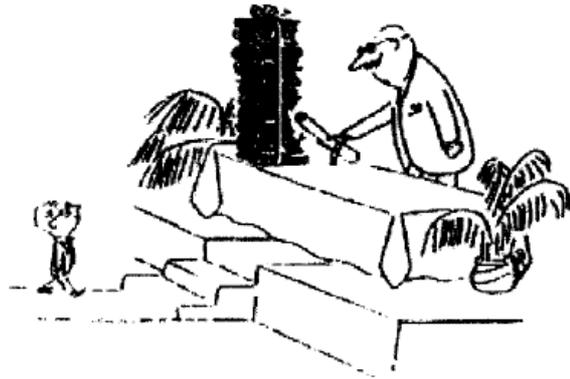
De temps en temps, un monsieur très, très important et vachement fort (mais pas aussi fort que mon patron, quand même) vient nous parler de trucs super-complicés. Ça s'appelle un séminaire, et pendant un séminaire, ça ne rigole pas non plus. Quand le monsieur a fini de parler, mon patron lui pose des tas de questions très compliquées, et il ne sait pas toujours répondre. Et là c'est pas juste, parce que lui, il ne se fait pas disputer. !



ANNEXES

La Soutenance

Quand j'aurai fini, il y aura une grande cérémonie avec plein de gens très, très forts (il y aura même d'autres patrons, c'est dire) et il y aura un vieux monsieur très, très important qui me dira que c'est très bien, mon petit, les chemins de la Recherche me sont glorieusement ouverts et je suis l'honneur de mes parents et l'orgueil de mon pays, et tout le baratin. Et après, il y aura un super goûter avec tous mes amis. Génial !

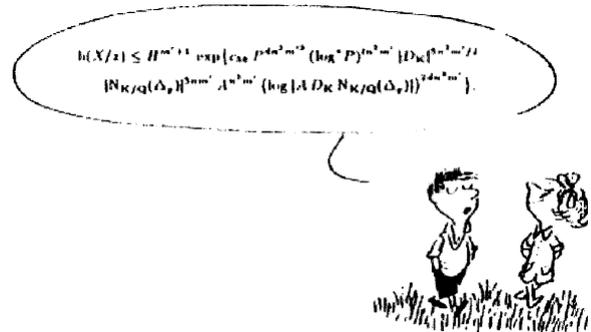


Et quand il lira tout cela dans le journal, mon papa sera très fier et ma maman sera tellement contente qu'elle me servira deux fois de la crème renversée, mon dessert préféré. C'est vraiment super, une thèse, à la fin !



La Gloire

D'ailleurs les filles, ça les impressionne drôlement de savoir qu'on a fait une thèse de mathématiques et qu'on a trouvé des tas de théorèmes compliqués et tout, et tout. Même la maman de Marie-Edwige, elle me fait des grands sourires maintenant, alors qu'elle trouvait que j'étais un petit garçon très turbulent.



$$h(X/z) \leq H^{m+1} \exp\{c_{2k} P^{2k} m^2 (\log^* P)^{n^2 m} |D_K|^{n^2 m} / |N_{K/Q}(\Delta_r)|^{2m} A^{n^2 m} (\log |A D_K N_{K/Q}(\Delta_r)|)^{2k m}\}.$$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

¹ **K. Junck, W. Getty**

"Comparison of Ar electron-cyclotron-resonance plasmas in three magnetic field configuration: I Electron temperature and plasma density"

Journal of Vacuum Science and Technology, A 12(5), p. 2767, 1994.

² **E. Bachelet**

"Etude énergétique de la décharge hors équilibre argon/oxygène utilisée pour la synthèse de couches minces d'oxyde d'étain"

Rapport de Microthèse, ENSCP, 1998

³ **G. Herzberg**

"Molecular spectra and molecular structure: Spectra of diatomic molecules"

Ed. Van Nostrand Reinhold Company, 1950

⁴ **V. Vancoppenolle, P-Y. Jouan, A. Ricard, M. Wautelet, J-P. Dauchot, M. Hecq**

"Spectroscopic analysis of an Ar-O₂ magnetron discharge for titanium oxide deposition"

Le Vide : Science, technique et applications, supplément n° 291, 1999.

⁵ **K. Hassouni**

"Contribution à la modélisation des écoulements plasma basse pression d'azote et d'oxygène et du transfert d'énergie plasma surface"

Thèse de doctorat, Université Pierre et Paris Curie, PARIS VI, 1992

⁶ **A. Ricard, L. St-Onge, H. Malvos, A. Gicquel, J. Hubert, M. Moisan**

"Torche à plasma à excitation micro-onde: deux configurations complémentaires"

Journal de Physique III, France, 5, p. 1269, 1995.

⁷ **N. Sokabe**

"Rotational Excitation of OH ($A^2\Sigma^+$, $v^+=0$) resulting from dissociative collision of H₂O with metastable argon atoms"

Journal of The Physical Society of Japan, Vol.33, N°2, p. 473, 1972

⁸ **K. Tabayashi, K. Shobatake**

"Dissociative excitation of water by metastable rare gas atoms: $Rg(^3\Pi_{0,2}) + H_2O \rightarrow Rg + OH$ ($A^2\Sigma^+$) + H (Rg = Ar, Kr)"

Journal of Chemical Physics, 88 (2), p. 835, 1988.

⁹ **A. Bass, E. Broida**

"A Spectrophotometric Atlas of the $^2\Sigma^+ - ^2\Pi$ transition of OH"

National Bureau of Standards Circular 451, 1953

¹⁰ **G. Dieke, H. Crosswhite**

"The ultraviolet bands of OH: Fundamental data"

Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Vol. 2, p. 97, 1962.

¹¹ **Phelps**, données issues de la banque de données: jilawww.colorado.edu

¹² **Y. Itikawa, A. Ichimura**

"Cross sections for collisions of electrons and photons with atomic oxygen"

Journal of Physical Chemistry References Data, vol. N°19, N°3, p. 637, 1990

¹³ **M.A.Lieberman, A. Lichtenberg**

"Principles of plasma discharges and materials processing"

Wiley-Interscience, 1994

¹⁴ **C. Lee, M. Lieberman**

"Global model of Ar, O₂, Cl₂ and Ar/O₂ high density plasma discharges"

Journal of Vacuum Science and Technology, A 13(2), p. 368, 1995

¹⁵ **B.Eliasson, U.Kogelschatz**

"Basic data for modelling of electrical discharges in gases: oxygen"

KLR 86-11 C, ABB corporate research, 1986

¹⁶ **I A Kossyi, A Yu Kostinsky, A A Matveyev and V P Silakov**

"Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures"

Plasma Sources Science and Technology, 1,p. 207, 1992