



HAL
open science

Développement, caractérisation et optimisation d'une source plasma pour le traitement biologique dans le domaine agroalimentaire

Abderrahmane Kais

► **To cite this version:**

Abderrahmane Kais. Développement, caractérisation et optimisation d'une source plasma pour le traitement biologique dans le domaine agroalimentaire. Plasmas. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2019. Français. NNT : 2019TOU30165 . tel-02879217

HAL Id: tel-02879217

<https://theses.hal.science/tel-02879217>

Submitted on 23 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le *12/09/2019* par :

ABDERRAHMANE KAIS

**Développement, caractérisation et optimisation d'une source plasma
pour le traitement biologique dans le domaine agroalimentaire.**

JURY

DAVID MALEC	Professeur des universités	LAPLACE, Toulouse
ANA LACOSTE	Professeur des universités	LPSC, Grenoble
ANNE-LAURE BULTEAU	Chargée de Recherche CNRS	IGFL, Lyon
LAÏFA BOUFENDI	Professeur des universités	GREMI, Orléans
LOUIS LATRASSE	Ingénieur R&D	Sairem, Lyon
PHILIPPE GUILLOT	Professeur des universités	DPHE, Albi
LAURENT THÉRÈSE	Maître de conférences	DPHE, Albi

École doctorale et spécialité :

GEET : Ingénierie des PLASMAS

Unité de Recherche :

Laboratoire Diagnostics des Plasmas Hors Équilibre (DPHE)

Directeur(s) de Thèse :

Philippe GUILLOT et Laurent THÉRÈSE

Rapporteurs :

Ana LACOSTE et Anne-Laure BULTEAU



**CENTRE
UNIVERSITAIRE
JEAN-FRANÇOIS
CHAMPOLLION**

ALLOCATIONS DE RECHERCHE

SOUTIEN AUX DOCTORANTS 2015

Par la délibération de l'assemblée du conseil régional, le 04/06/2015, une subvention régionale de 76.880 € a été attribuée au CUFR J.F Champollion dans le cadre de la politique régionale d'aide à la recherche (dossier numéro 15050240). Cette mesure est destinée à soutenir la valorisation des connaissances et le transfert du savoir-faire au bénéfice notamment des laboratoires par la formation des jeunes doctorants.

L'objectif est de permettre à des étudiants préparant une thèse en Midi-Pyrénées d'effectuer un travail de recherche dans un des établissements du site. Dans le cadre de cette thèse, le complément de financement a été apporté par le CUFR J.F Champollion.

Nous tenons à remercier la Région Midi-Pyrénées et le CUFR J.F Champollion de leur soutien dans le cadre de ce travail de recherche.

Remerciements

En premier lieu, je voudrais remercier mon directeur de thèse, Philippe Guillot. Il m'a donné la chance d'effectuer les travaux de cette thèse au sein du Laboratoire DPHE de l'INU J.F Champollion. Philippe ! Tu n'as rien laissé au hasard, tu as toujours été là pour me soutenir. Je te remercie pour ton professionnalisme, tes conseils précieux, ta disponibilité et ta bonne humeur quotidienne.

Je tiens également à remercier les membres du Jury et plus particulièrement mes rapportrices, Madame Ana Lacoste et Madame Anne-Laure Bulteau. Elles ont donné de leur temps pour lire et juger de la qualité de ce travail. Leurs remarques pertinentes tant sur ce manuscrit que sur la présentation orale m'ont grandement enrichi.

Je ne manque surtout pas d'exprimer ma grande reconnaissance à Cristina Muja sans qui la partie microbiologique de ce travail ne verrait pas le jour. Cristina ! Je sais que je n'ai pas toujours été facile avec toi. Mon esprit de physicien, parfois tordu, a eu du mal à comprendre par quel pouvoir tes vilaines spores résistent à mon super plasma ! Mais grâce à toi, ce pauvre physicien matérialiste a fini par concevoir qu'en biologie, on ne peut pas tout comprendre. Merci Cristina.

Juslan Lo, tu as été comme un grand frère pour moi, les discussions philosophiques que nous avons partagées ensemble me manqueront pour longtemps. Je te remercie pour ton implication, ta perspicacité et ton discernement.

Bruno Caillier, tu es le meilleur de tous. Bien qu'on n'ait pas beaucoup travaillé ensemble, j'ai appris de toi la simplicité et la bonne humeur. Merci cher ami.

Florent Sainct, le centralien pour qui la science est avant tout un plaisir qui se partage dans le train. Nous avons passé de bons moments à attendre le train croiseur. C'est pourquoi dans la rame il faut bien choisir son voisin ! Dans le train, comme dans la vie, tout va bon train avec Florent. Il est simple, pédagogue et bon vivant. Florent ! Tu es génial, reste comme tu es.

J'étais là le jour de son entretien d'embauche ! Il m'a dit qu'il avait pris un aller simple. Il se rend tout de suite indispensable. Les manips c'est son truc, il en fait même trop ! A sept heures du matin, il a déjà fait son footing matinal pour préparer le marathon du prochain week-end. Cette créature robuste au buste d'Hercule s'appelle Thomas Maho. Il est arrivé juste à l'étape d'internalisation pour empêcher ma thèse de devenir une spore inachevable. . . Merci Thomas de m'avoir sauvé la vie.

Au DPHE, c'est comme dans un train, y'en a qui montent et y'en a qui descendent. Seule différence ! Au DPHE, l'espace et le temps sont séparés. Si quelqu'un descend dans l'espace, il reste présent dans le temps. Je pense notamment à Christopher Laurent,

Laura Chauvet et Aboubakar Koné (Abou). Mes prédécesseurs qui m'ont beaucoup appris. Christopher, le cardinal des trois. J'ai appris avec toi la persévérance, l'honnêteté et le sérieux. Laura, la tendre humaniste, sensible aux causes justes. J'ai appris avec toi le respect de la personne humaine et des gens opprimés. Discuter avec toi me manque déjà. Abou, le dernier à prendre le plaisir de me dénigrer. Il est certes africain comme moi, mais lui, il est noir de peau, c'est cette petite subtilité qui fait de lui ce qu'il est. Un être exceptionnel doté de pouvoirs surnaturels d'adaptation. Abou! Tu m'as appris à rester simple et prudent car des difficultés de la vie tu en sais quelque chose. Merci à vous trois d'avoir enrichi ma vie.

Il est des gens qui ne demandent pas votre avis pour fouiller votre cœur. Manon Soulier, cette petite fille que j'ai vu arriver pour faire son stage de Master est tout de suite devenue une complice incontournable. Ce n'est pas par sa maîtrise de l'orthographe qu'elle m'impressionne. C'est par sa capacité à faire des pauses café d'une heure avec moi. Manon, c'est quand on croit qu'elle est au fond du trou qu'elle surgit comme un magma emportant tout le monde avec elle. Sa simplicité est hors du commun. Elle s'affirme par le travail et s'impose par le sérieux. Elle ne vous laisse pas trop d'occasions pour la juger. Elle force l'admiration de tout le monde. Merci chère Manon pour tous les bons moments qu'on a passé ensemble et bon courage pour la suite de ta thèse.

Un autre détail qui n'est pas des moindres c'est Laurent Invernizzi. Ecrasé par sa timidité du départ, il s'est très vite révélé être le plus bavard de nous tous. Mais attention! On ne badine pas avec lui pendant les horaires de travail. Avec Laurent, le travail doit être bien fait. Bien qu'il soit sûr de lui, il aime souvent demander d'autres avis. C'est sa philosophie! Son petit caprice, vous enfoncer au bon moment. Son faible, venir tout de suite à votre rescousse. Je garde de bons souvenirs de toi cher Laurent. Je te souhaite beaucoup de succès dans tes projets.

Les derniers à monter à bord. Ludovic Sudrie et Fatima Haddou. Deux braves gens avec qui je prends toujours plaisir à discuter. Je leur souhaite beaucoup de réussite pour la suite de leurs thèses.

Je ne peux pas passer mon chemin sans remercier le personnel sympathique de Champollion avec qui j'ai partagé des moments inoubliables. Francis, Jenny, Delphine, les Laffont (Sylvie et Patrick), la tendre Soraya, Marlène, Mathilde, Hugues, Alain, Didier... Je remercie plus particulièrement Karen et Valérie pour leur soutien, leur gentillesse et leur disponibilité.

Le succès de cette thèse, je le dois avant tout à ma femme Meriem et à ma fille Lucie qui m'ont soutenu et supporté tout au long de ces trois années. Je vous aime mes chéries.

Ma profonde gratitude je la dois à mes chers parents, ma chère maman Houria et mon cher papa Said. Malgré les difficultés de la vie, vous avez toujours été à mes côtés, vous m'avez soutenu dans mes études. Je m'incline devant votre abnégation à faire de moi ce que je suis aujourd'hui. Je vous aime.

Table des matières

Résumé	21
Abstract	22
Introduction et contexte	23
1- Historique	23
2- Le poivre noir comme produit test	24
3- Objectifs et plan de la thèse	25
1 Etat de l'art	27
1.1 Les plasmas générés par les micro-ondes	28
1.1.1 Les plasmas à onde de surface	28
1.1.2 Les plasmas RCE	30
1.1.3 Les sources linéaires	31
1.2 Quelques rappels sur les plasmas micro-ondes	34
1.2.1 Propagation et atténuation d'une onde électromagnétique dans un plasma	35
1.2.2 Absorption de la puissance HF par les électrons	37
1.3 La décontamination dans le domaine agroalimentaire : état de l'art	38
1.4 Les traitements thermiques	39
1.4.1 Chauffage par radiations infrarouges	39
1.4.2 Chauffage par micro-ondes	41
1.4.3 Chauffage ohmique	42
1.5 Les traitements athermiques	43
1.5.1 La lumière pulsée	43
1.5.2 La haute pression hydrostatique	44
1.5.3 Champ électrique pulsé	45
1.6 Avantages et inconvénients des méthodes de décontamination actuelles	46
2 Banc de test et outils de diagnostic	48
2.1 Introduction	49

2.2	Le banc de test	49
2.2.1	Présentation de la source <i>Sairem Hi-Wave</i>	49
2.2.2	La chambre basse pression	53
2.3	Les outils de diagnostic	54
2.3.1	La sonde de Langmuir	55
2.3.1.1	Principe	55
2.3.1.2	La sonde <i>Impedans ALP SystemTM</i>	57
2.3.1.3	Exploitation de la caractéristique $I(V)$ de la sonde	59
2.3.2	La spectroscopie d'émission optique	63
2.3.2.1	Les spectromètres	64
2.3.3	Mesure de température	66
2.3.3.1	Le dispositif de mesure	67
3	Méthodes de diagnostic	69
3.1	Détermination de la puissance thermique déposée à la surface d'un substrat	70
3.1.1	Détermination expérimentale : méthode calorimétrique	70
3.1.2	Calcul de P_{in} : utilisation des résultats de sonde	72
3.2	Détermination de la capacité calorifique du substrat	75
3.3	Détermination de la densité électronique	78
3.4	Modification du tracé de Boltzmann : détermination de la température électronique	79
3.4.1	Détermination de la température d'excitation	81
3.4.2	Détermination de la température électronique	84
4	Caractérisation physique de la source plasma	87
4.1	Introduction	88
4.2	Dans les plasmas d'argon	88
4.2.1	Étude à pression variable	88
4.2.1.1	La densité et la température électroniques	88
4.2.1.2	Les Fonctions de Distribution en Energie des Electrons (FDEE)	90
4.2.1.3	La puissance déposée sur le substrat	93
4.2.1.4	Les résultats du tracé de Boltzmann modifié	95
4.2.2	Étude à puissance variable	100
4.2.2.1	Influence sur la densité et la température électroniques .	100
4.2.2.2	Effet de la puissance sur la fonction de distribution en énergie des électrons	103

4.2.2.3	Influence de la puissance micro-onde incidente sur la puissance déposée à la surface du substrat	105
4.2.2.4	Tracé de Boltzmann modifié : influence de la puissance	106
4.2.3	Calcul de la densité électronique	109
4.2.4	Évolutions spatiales des paramètres plasmas	110
4.2.4.1	Variations radiales de n_e et T_e	110
4.2.4.2	Évolution de la FDEE en fonction de la distance radiale	113
4.2.4.3	Variations axiales de la densité et de la température électroniques	115
4.3	Dans les plasmas d'argon-oxygène	118
4.3.1	Les ions négatifs et l'électronégativité du plasma	118
4.3.2	Variation des paramètres plasma en fonction des conditions expérimentales	121
4.3.3	Changement de la FDEE en fonction de la pression et de la puissance micro-onde	124
4.3.4	La puissance déposée à la surface du substrat dans les plasmas d' ArO_2	127
4.4	Résultats de la méthode de Boltzmann modifiée	131
4.4.1	Variations radiales de certaines grandeurs du plasma	133
4.5	Étude des plasmas d'air	138
4.5.1	Effet des conditions opératoires sur T_e , n_e , V_p et V_f	138
4.5.2	Les FDEE dans les plasmas d'air	142
4.5.2.1	La forme globale de la FDEE	142
4.5.2.2	Influence des conditions de pression et de puissance	144
4.5.3	Distributions radiales des grandeurs mesurées par la sonde de Langmuir	145
4.5.4	Étude des émissions optiques	149
4.5.4.1	Production des espèces réactives	150
4.6	Mesure de la puissance déposée à la surface	154
4.7	Conclusion du chapitre	155
5	Evaluation du potentiel biocide de la source	158
5.1	Introduction	159
5.2	Matériels et méthodes	160
5.2.1	Analyses microbiologiques	160
5.2.1.1	Evaluation de la survie de la flore aérobie totale du poivre	160

5.2.1.2	Evaluation du rôle des UV dans l'inactivation des endospores	161
5.2.1.3	Analyse de la morphologie des spores par microscopie électronique	161
5.2.2	Analyse des propriétés physico-chimiques	162
5.2.2.1	Mesure de l'humidité	162
5.2.2.2	Mesure de l'absorbance à 420 nm	162
5.2.2.3	Mesure du pH	163
5.2.2.4	Mesures colorimétriques	163
5.2.2.5	Analyse du contenu en pipérine	165
5.3	Evaluation préliminaire de l'efficacité biocide du plasma	165
5.3.1	Influence du gaz	166
5.3.2	Influence de la puissance	167
5.3.3	Influence du temps d'exposition	171
5.4	Analyse des mécanismes d'inactivation par le plasma	172
5.4.1	Les endospores de <i>Bacillus subtilis</i>	172
5.4.1.1	Morphologie des endospores de <i>Bacillus subtilis</i>	172
5.4.1.2	Sporulation et germination	173
5.4.1.3	Résistance aux facteurs externes extrêmes	174
5.4.2	Influence de la morphologie de surface sur l'efficacité biocide du plasma	178
5.4.3	Rôles des espèces actives et des UV	181
5.5	Effet du plasma sur les propriétés physico-chimiques du poivre	186
5.5.1	Effet du plasma sur l'humidité du poivre	186
5.5.2	Impact du plasma sur le pH et la teneur en pigments	187
5.5.3	Evaluation de l'effet du plasma sur la couleur du poivre	188
5.5.4	Effet du plasma sur le contenu en pipérine	190
5.6	Conclusion du chapitre	191
6	Conclusion générale et perspectives	193
6.1	Conclusion générale	194
6.2	Perspectives	197

Table des figures

1.1	Exemple de plasmas d'onde de surface : (a) et (b) observation expérimentale et résultats de simulation du champ électrique [1]. (c) : variations radiale et axiale du champ électrique et de la densité électronique. (d) : changements de mode en fonction de la fréquence d'excitation dans un réacteur industriel (réacteur Roth and Rau) [2].	29
1.2	Principe de la résonance cyclotronique électronique (RCE)	30
1.3	Illustration de la configuration multipolaire des plasmas RCE (a) et simulation des lignes de champs magnétique obtenue par simulation (b) [3]. . .	31
1.4	Images d'une source plasma dipolaire à structure coaxiale Sairem Aura-Wave (a) et du plasma généré par une matrice de huit sources (b). Evolution radiale de la densité électronique mesurée à deux distances de la source (c) [argon, 1 Pa, 8×200 W]. Résultats publiés par Latrasse <i>et al.</i> [4]. . . .	32
1.5	Images d'une source plasma dipolaire à structure coaxiale Sairem HI-Wave (a) et du plasma généré par une matrice de huit sources (b). Evolution radiale de la densité électronique mesurée à deux distances de la source (c) [argon, 5 Pa, 8×200 W]. Résultats publiés par Latrasse <i>et al.</i> [5]. . . .	33
1.6	Les fréquences d'oscillation électronique et ionique en fonction de la densité électronique, calculées par l'Eq. (1.3) pour le cas de l'argon.	35
1.7	Allure de la puissance absorbée par un électron en fonction du rapport ν/ω . Le maximum de puissance est absorbée à $\omega = \nu$	38
1.8	Effet des radiations infrarouges sur la survie bactérienne des spores de <i>Bacillus subtilis</i> pour différentes puissances et valeurs de l'activité de l'eau [6].	41
1.9	Effet du chauffage par micro-ondes sur la survie bactérienne des spores thermophiles de trois épices. Conditions de traitement identiques [2,45 GHz, 900 W, 11 g de la poudre d'épice : traitée sèche (courbes bleues), ou dans du PBS (courbes rouges)] [7].	42

1.10	Comparaison des effets du chauffage conventionnel (a) et du chauffage ohmique (b) sur la survie bactérienne des spores <i>A. acidoterrestris</i> (DSM 3922) à différentes températures [8]. Les tests ont été effectués sur des échantillons de jus d'orange (pH= 3,637).	43
1.11	Influence de la lumière pulsée (a), des radiations UVC (b) et de la chaleur humide à 90°C (c) sur la survie bactérienne de trois souches de <i>B. subtilis</i> (1A1, uvrA et recA) [9].	44
1.12	Effets conjugués du champ électrique pulsé et de la température sur la survie bactérienne des spores de <i>B. subtilis</i> [10].	46
2.1	Représentation schématique des différentes parties de la source Hi-Wave [5].	50
2.2	Calculs théoriques de la densité électronique (a) et de la permittivité du plasma (c) en fonction de la pulsation plasma. Calcul de l'épaisseur de pénétration de l'onde EM en fonction de la pulsation plasma (b) et de la densité électronique (d).	51
2.3	Transmission de puissance du générateur vers le plasma pour différentes pression et puissances MO dans le cas de l'argon (a), de l'azote (b) et de l'oxygène (c) [5].	52
2.4	Schéma représentatif du dispositif expérimental utilisé dans ce travail. . .	54
2.5	Exemple d'une caractéristique courant-tension enregistrée par la sonde de Langmuir dans un plasma d'argon à 15 Pa, 150 W, et illustration des méthodes de détermination du potentiel plasma et du potentiel flottant. .	56
2.6	Dispositif de mesure par sonde de Langmuir.	58
2.7	Principe de diffraction par réseau d'un spectromètre de type Czerny-Turner (a), images des spectromètres optiques utilisés dans cette étude : HORIBA Jobin Yvon <i>iHR320</i> (b) Avaspec-2048-2 (c)	65
2.8	Dispositif de mesure de température avec compensation de la soudure froide.	67
3.1	Méthode de détermination de P_s et de P_{out} (a). Schéma représentatif du bilan de puissances du substrat (b).	71
3.2	Évolution théorique de la puissance déposée par les électrons en fonction de la tension de polarisation du substrat ($T_e = 1$ eV, $n_e = 10^{16} m^{-3}$, $V_f = 10$ V, $V_p = 15$ V)	73
3.3	Variations des puissances déposées par le plasma à la surface du substrat en fonction de la puissance MO à 15 Pa dans le cas d'un plasma d'argon.	75

3.4	Le dispositif de mesure de la capacité calorifique du système (a) et les résultats de mesure du courant, de la tension et de la variation de la température du substrat en 80 s d'exposition à la température du filament (b).	77
3.5	Calcul des puissances rayonnées P_r et transmises au substrat P_s en fonction de la température du filament (a). Détermination de la capacité calorifique C_s en utilisant P_s et la variation de la température du substrat mesurée par le thermocouple (b).	78
3.6	Densité de population des états excités en fonction de p_j pour différentes densités électroniques. Les barres rouges () marquent les frontières en deçà desquelles l'excitation directe est majoritaire. Les lignes vertes (—) déterminent les limites au dessus desquelles les désexcitations en cascades deviennent dominantes, et la zone délimitée par les pointillés (- - -) représente le domaine de notre étude [11].	82
3.7	Détermination de la valeur de x dans le cas d'un plasma d'argon à 150 W et 15 Pa. Dans cet exemple, $x = 2,59$	83
3.8	Méthode de détermination du coefficient a_{1j} par ajustement de l'Eq.(3.25) (—) avec l'Eq.(3.23) (- - -). Dans cet exemple, $a_{1j} = 5,7511 \times 10^{-11}$	85
3.9	Exemple d'un spectre d'émission mesuré dans un plasma d'argon généré à 20 Pa, 150 W.	86
4.1	Influence de la variation de la pression sur T_e et n_e dans le cas d'un plasma d'argon à 150 W ($z = 8,5$ cm, $r = 0$)	89
4.2	(a) FDEE pour différentes pressions, calculées <i>via</i> la deuxième dérivée de la caractéristique $I(V)$ de la sonde de Langmuir (Eq.(2.10)) mesurée dans des plasmas d'argon à 150 W. (b) logarithmes des courants I_s et I_e permettant la détermination de $T_{e(f)}$ et $T_{e(c)}$	91
4.3	Effet de la pression sur (a) l'évolution de la température du substrat en fonction du temps dans les phases on et off du plasma, (b) les puissances mesurées et calculée sur le substrat. Conditions : $r = 0$, $z = 8,5$ cm et 150 W de puissance MO injectée dans les plasmas.	94
4.4	Réponse spectrale du spectromètre d'émission Horiba <i>iHR 320</i> obtenue par la lampe de calibration LS-1-CAL.	95
4.5	Spectres d'émission mesurés dans l'argon pur à différentes pressions de travail pour une puissance micro-onde de 150 W (à $z = 8,5$).	96

4.6	Tracé de Boltzmann conventionnel (a) et modifié (b), obtenues dans l'argon à 150 W pour différentes pressions.	98
4.7	Comparaison des résultats obtenus par les tracés de Boltzmann (conventionnel et modifié) et les résultats de la sonde de Langmuir dans le cas des plasmas argon à différentes pressions.	100
4.8	Evolutions de la température électronique et de la densité électronique en fonction de la puissance MO dans des plasmas d'argon à 15 Pa.	101
4.9	Variation de la puissance moyenne absorbée par les électrons θ_a en fonction de la densité électronique moyenne \bar{n}_e sur le rayon R du plasma. Φ [12], \emptyset [13] (Ar, R=1,4 cm, $\omega/2\pi = 144$ MHz)	102
4.10	(a) : fonctions de distribution en énergie des électrons à différentes puissances, mesurées à $z = 8,5$ cm dans des plasmas d'argon à 15 Pa. (b) : variation des potentiels V_p et V_f en fonction de la puissance. (c) : Effet de l'augmentation de la puissance sur I_e courant I_s récolté par la sonde et le courant électronique I_e pour 80 et 195 W.	104
4.11	Influence de la puissance MO sur : (a) les températures des deux phases ON et OFF du plasma et (b) les puissances déposées à la surface du substrat. Conditions de mesures : 15 Pa, $z = 8,5$ cm et $r = 0$	106
4.12	Effet de la puissance micro-onde sur : (a) les tracés de Boltzmann conventionnels, (b) les tracés de Boltzmann modifiés, (c) et (d) les intensités spectrales des raies utilisées dans le calcul.	107
4.13	Comparaison entre les résultats des tracés de Boltzmann conventionnels et modifiés et les températures électroniques mesurées par la sonde de Langmuir pour différentes puissances micro-ondes. Conditions : $p = 15$ Pa, $r = 0$ et $z = 8,5$ cm.	108
4.14	Comparaison des densités électroniques calculées par l'Eq.(3.14) avec celles mesurées par la sonde de Langmuir : influence de la pression (a) et de la puissance micro-onde (b).	109
4.15	Distributions radiales de la densité électronique pour différentes pressions à 150 W (a). Comparaison entre les profils radiaux de la densité électronique mesurée par la sonde et calculée par l'Eq.(4.12) en supposant la diffusion ambipolaire parfaite (b), pour $p = 20$ et 30 Pa à 150 W.	111
4.16	Variation radiale de la température électronique à différentes pressions pour une puissance MO de 150 W.	113

4.17 Variations de la FDEE en fonction de la distance radiale (a), (b), (c) et des courants électroniques (d), (e), (f) pour trois distances et trois pressions (puissance MO : 150 W).	114
4.18 Variations axiales de la température du substrat pendant les phases (On) et (Off) du plasma (a), de la puissance P_{in} déposée à sa surface (b) et de la température et la densité électroniques (c) dans un plasma d'argon à 10 Pa et 150 W.	117
4.19 Variation de l'électronégativité et des densités (n_+ , n_e , n_-) en fonction de la distance radiale dans un plasma d' ArO_2 à 150 W et 15 Pa.	120
4.20 Comparaison des profils radiaux du potentiel plasma et du potentiel flottant dans le cas de l'argon pur (cercle) et de l' ArO_2 (triangle). Conditions plasma : 15 Pa, 150 W.	120
4.21 Variations des paramètres plasmas (n_e , T_e , V_p , V_f) au centre de la décharge ($z= 8,5$ cm, $r= 0$) en fonction de la pression dans des plasmas d' ArO_2 à 150 W.	122
4.22 Variation des paramètres T_e , n_e (a) et V_p , V_f (b) en fonction de la puissance micro-onde de la décharge à 15 Pa.	123
4.23 FDEE obtenues à différentes pressions dans des plasmas d'argon à 150 W. (b) logarithmes des courants I_s et I_e permettant le calcul de $T_{e(c)}$ et $T_{e(f)}$ (60 Pa, 150 W).	125
4.24 FDEE (a) et les caractéristiques courant-tension obtenues (b) au centre de la décharge pour quatre puissances. La pression du gaz est égale à 15 Pa.	126
4.25 Puissances déposées par le plasma à la surface du substrat en verre en fonction de la pression du gaz à 150 W (a) et de la puissance MO injectée dans la décharge à 15 Pa (b) dans le cas de l' ArO_2 .	130
4.26 Spectres d'émission d'un plasma d'argon pur (a) et d'un plasma d' ArO_2 (b), mesurés dans les mêmes conditions de pression (15 Pa) et de puissance micro-onde (150 W).	131
4.27 Influence de la pression à 150 W (a) et de la puissance micro-onde à 15 Pa (b) sur la température d'excitation et la température électronique obtenues par les tracés de Boltzmann dans le cas de l' ArO_2 .	132
4.28 Intensités d'émission des états excités utilisés dans les tracés de Boltzmann en fonction de la pression dans le cas des plasmas d' ArO_2 à 15 Pa.	133
4.29 Comparaison des profils radiaux de la température électronique (a) et de la densité électronique (b) dans le cas d'un plasma d'argon et d' ArO_2 obtenus à 15 Pa et 150 W.	134

4.30	Variations de la FDEE en fonction de la position radiale dans le cas d'un plasma d' ArO_2 à 15 Pa et 150 W.	137
4.31	Variations de la température électronique (a), du potentiel plasma et du potentiel flottant (b) et de la densité électronique (c) en fonction de la pression du gaz à 150 W. Calculs théoriques de k_{ionz} et de σ_{ionz} (d), de f_{ionz} (e) et de $\lambda_{e(ionz)}$ (f) correspondant à la molécule d'azote en fonction de l'énergie électronique à différentes pressions.	139
4.32	Influence de la puissance micro-onde de la décharge sur : (a) la température électronique, (b) le potentiel flottant et le potentiel plasma, et (c) la densité électronique. Conditions de mesures : $r=0$, $z=8,5$ cm, $p=15$ Pa.	141
4.33	Exemple d'une FDEE mesurée dans un plasma d'air à 15 Pa et 150 W. Les flèches indiquent l'énergie nécessaire à la production de certains mécanismes (excitation, dissociation et ionisation) par impact électronique.	142
4.34	Variations de la fonction de distribution en fonction de la pression (a) et de la puissance micro-onde (b) dans le cas des plasmas d'air.	144
4.35	Distributions radiales de la densité électronique (a), de la température effective (b) et de la fréquence plasma (c) à différentes pressions en fonction de la distance radiale. Les mesures ont été effectuées à $z=8,5$ cm pour une puissance micro-onde de 150 W.	146
4.36	Schéma explicatif du phénomène de résonance et du déplacement radial de la zone de résonance en fonction de la position de la densité critique. Représentation inspirée du travail de Ghanashev <i>et al.</i> [14].	147
4.37	Variations radiales de la FDEE à 10 (a), 15 (b), 20 (c) et 25 Pa (d) pour une puissance micro-onde de 150 W à $z=8,5$ cm.	148
4.38	Spectres d'émission intégrés temporellement (temps d'exposition = 400 ms) mesurés dans des plasmas d'air à 10 Pa : (a) 80 W ; (b) 150 W et à 20 Pa : (c) 80 W ; (d) 150 W.	149
4.39	Variation de quelques intensités en fonction de la pression à 80 W (a) et de la puissance micro-onde à 20 Pa (b).	152
4.40	Puissances déposées par le plasma à la surface du substrat (support de traitement) en fonction de la puissance micro-onde de la décharge à 10, 15 et 20 Pa.	154
5.1	Etapas de préparation des échantillons avant et après leur exposition au plasma.	160

5.2	Transmission du filtre Thorlabs WG42012 et le spectre d'absorbance de l'ADN dans l'UVC.	161
5.3	Spectre total d'absorption (courbe noire) issu de cinq types de pigments différents. La courbe rouge représente le profil d'absorption de la chlorophylle a (Thrane <i>et al.</i> [15]).	163
5.4	Représentation de l'espace chromatique L*a*b* CIE pour trois valeurs de la clarté L*. Les coordonnées du point PPC correspondent aux valeurs L*, a*, b* calculée pour un échantillon de contrôle (PPC : Poudre Poivre Contrôle).	164
5.5	Spectres d'émission optique dans UVC en fonction de la nature du gaz, mesurés dans les conditions du traitement microbiologique (20 Pa, 80 W, z= 8,5 cm).	167
5.6	La survie de la flore bactérienne mésophile en fonction de la puissance micro-onde de la décharge dans l'air à 20 Pa et 60 min d'exposition.	168
5.7	Courbes de température en fonction du temps mesurées à 20 Pa pour différentes puissance micro-onde (a). Températures mesurées à 20 minutes d'exposition au plasma en fonction de la puissance à trois pressions différentes (b).	168
5.8	Effet de la température sur la survie bactérienne de trois souches de <i>B. subtilis</i> : (A) : 168, (B) : A163, (C) : IC4 [16].	170
5.9	L'effet du temps d'exposition au plasma d'air sur la survie des bactéries aérobies mésophiles.	171
5.10	Composition et morphologie d'une spore de <i>B. subtilis</i> . (a) coupe transversale de la spore telle que vue sous microscope électronique à transmission [17] et (b) représentation schématique de ces différentes couches [18].	173
5.11	Etapes de sporulation et de germination de <i>B. subtilis</i> [19].	174
5.12	Valeurs de D obtenues pour des spores de <i>Bacillus subtilis</i> exposées à la chaleur sèche et à la chaleur humide [20]	176
5.13	Survie bactérienne de <i>B. subtilis</i> ATCC 6633 en fonction de la dose du rayonnement UV à 254 nm.	177
5.14	Influence de la morphologie du substrat sur les courbes de la survie bactérienne. Conditions : air, 20 Pa, 80 W, z= 8,5 cm, r= 0.	179
5.15	Morphologie de surface d'un grain de poivre (non traité) telle que vue sous microscope électronique à balayage avec différents grossissements.	181
5.16	Courbes de la survie bactérienne des spores de <i>B. subtilis</i> (ATCC 6633) inoculées sur du verre en présence et en l'absence de filtre.	182

5.17	Représentation schématique des mécanismes d'inactivation en présence et en l'absence du filtre.	184
5.18	Images MEB montrant l'état des spores sur les échantillons de contrôle (a) et les échantillons traités pendant 60 min au plasma : (b) avec filtre, (c) sans filtre (grossissements identiques de (30000×)). Les images (d) [500×] et (e) [10000×] montrent l'agglomération des spores sous forme de multicouches pouvant limiter l'effet direct des UV sur les couches inférieures.	185
5.19	Effet du plasma d'air sur l'humidité du poivre en fonction du temps d'exposition.	186
5.20	Impact du plasma sur le pH (a) et la teneur en pigments (b) du poivre noir traité dans des plasmas d'air (20 Pa) pendant 60 min d'exposition. .	187
5.21	Coordonnées LAB des échantillons de grains (a) et de poudre (b) de poivre. Les échantillons S1, S2 et S3 ont été traités pendant 60 min dans des plasmas d'air à 20 Pa et 80 W.	189
5.22	Exemples de valeurs de ΔE^* selon la couleur de référence (a). Différence de couleur entre les échantillons traités au plasma (air : 20 Pa, 80 W, 60 min) et les échantillons de contrôle (b).	189

Liste des équations

1.0	Condition de la résonance cyclotronique électronique	30
1.1	Neutralité macroscopique	34
1.2	Calcul des pulsations électronique et ionique	34
1.3	Calcul de la densité critique	35
1.4	Equation du champ électrique	35
1.5	Equation de dispersion	36
1.6	Equation de la conductivité électrique du plasma	36
1.7	Calcul de la fréquence de collisions	36
1.10	Calcul de l'épaisseur de peau dans le cas d'un plasma sur-dense	36
1.13	Calcul de l'épaisseur de peau dans le cas d'un plasma sous-dense	37
1.14	Puissance moyenne absorbée par un électron	37
2.0	Critère de de Böhm	56

2.2	Détermination du potentiel flottant V_f	57
2.3	Détermination du potentiel plasma V_p	57
2.3	Calcul de la température électronique T_e	60
2.4	Calcul de la température effective T_{eff}	60
2.5	Calcul de la densité électronique n_e en utilisant la caractéristique $I(V)$	61
2.6	Calcul de la densité électronique n_e en utilisant la $FDEE$	61
2.8	$FDEE$: Cas général d'une distribution <i>maxwellienne</i>	61
2.8	$FDEE$: cas d'une distribution de type <i>Druyvesteyn</i>	62
2.10	$FDEE$ en exploitant la dérivée seconde du courant électronique : formule de <i>Druyvesteyn</i>	62
3.0	P_s : puissance absorbée par le substrat	70
3.1	P_{out} : puissance dégagée par le substrat	71
3.3	P_{in} : puissance apportée par le plasma à la surface du substrat	71
3.3	P_e : puissance due à l'énergie cinétique des électrons	72
3.4	V_{sh} : tension de gaine au potentiel flottant	73
3.5	P_{ion} : puissance due à l'énergie cinétique des ions positifs	73
3.6	P_{recomb} : puissance due à la recombinaison électron-ion à la surface	74
3.7	Calcul de la capacité calorifique C_s du substrat	75
3.8	Loi de <i>Stefan</i>	76
3.10	Résistivité ρ du tungstène en fonction de sa température : formule empirique	76
3.11	Résistance R du filament de tungstène	77
3.11	Loi <i>d'Ohm</i> thermique	77
3.12	Puissance reçue à la surface du substrat	78
3.13	relation entre P_{in} , T_e et n_e	79
3.14	Intensité I_{ji} d'une raie d'émission pour un plasma optiquement mince	80
3.15	Densité N_j de l'état excité j en équilibre de Boltzmann	80
3.16	Formule du tracé de Boltzmann conventionnel : calcul intermédiaire	80
3.17	Formule du tracé de Boltzmann conventionnel	80
3.18	p_j : le nombre quantique principal effectif	81
3.20	Contribution de l'excitation directe au peuplement de l'état excité j : critère de quantification	82
3.20	Densité de l'état excité j dans le cas d'un plasma en équilibre <i>corona</i>	84
3.21	Relation entre la densité de l'état excité j et son intensité d'émission	84
3.22	Approximation exponentielle du coefficient de l'excitation directe k_{1j}	84
3.23	Formule du tracé de Boltzmann <i>modifié</i>	84
3.24	Coefficient de l'excitation directe de l'atome d'argon k_{1j} : formule générale	84

4.5	Calcul de l'erreur commise sur T_{ex}	98
4.6	Calcul de l'erreur commise sur T_e	98
4.8	Calcul de l'erreur commise sur n_e	110
4.8	Diffusion ambipolaire : critère de densité	112
4.9	Calcul de la longueur caractéristique de diffusion Λ	112
4.11	Calcul de la distribution radiale de n_e : cas d'une diffusion ambipolaire parfaite	112
4.15	Calcul de la puissance due à l'association des atomes d'oxygène à la surface du substrat	128
4.16	Calcul de la puissance due à la recombinaison e^-ion en présence de plusieurs types d'atomes	128
4.17	Vitesse de Böhm en présence de plusieurs types d'ions	129
4.18	Détermination de la condition de résonance	146

Résumé

Les intoxications d'origine alimentaire englobent un large éventail de maladies et constituent un problème de santé publique croissant dans le monde entier. Actuellement, les méthodes de décontamination basées sur la haute température, les radiations ou les agents chimiques sont utilisées pour limiter le nombre de foyers de maladies d'origine alimentaire. Cependant, il a été démontré que ces méthodes peuvent altérer les propriétés organoleptiques de l'aliment, causer une pollution de l'environnement ou induire des risques sanitaires. Récemment, des recherches ont démontré la capacité du plasma froid à inactiver les microorganismes.

Dans ce travail de thèse, une source plasma micro-onde à structure coaxiale fonctionnant à basse pression est étudiée puis utilisée pour de la décontamination biologique. Dans un premier temps, une étude paramétrique de la source a été menée dans trois gaz : l'argon, l' ArO_2 et l'air synthétique. Les variations des grandeurs caractéristiques du plasma, telles que la température électronique, la densité électronique et la fonction de distribution en énergie des électrons ont été évaluées dans différentes conditions opératoires. Les modes de chauffage électronique correspondant à un plasma sous-dense et à un plasma sur-dense ont été observés et commentés. Les profils radiaux de la densité électronique ont montré les modes de diffusion électronique de nos plasmas. Au voisinage de l'axe azimutal de la source, le mode de diffusion ambipolaire s'est révélé être le phénomène majoritaire. Un mode de transition entre le mode ambipolaire et la diffusion libre a été observé sur une large distance radiale entre l'axe de la source et la paroi du réacteur. Au plus près des parois, l'écart à la neutralité laisse place à la domination de la diffusion libre.

Pour compléter cette étude, des méthodes de diagnostic ont été également développées et appliquées aux plasmas étudiés. Les tracés de Boltzmann (conventionnel et modifié) ont permis de déterminer la température d'excitation et la température électronique. Les résultats montrent de bonnes concordances avec nos mesures, obtenues par sonde de Langmuir. Une méthode calorimétrique basée sur l'exploitation de la variation temporelle de la température a permis de retrouver la puissance fournie par le plasma à un endroit donné du réacteur. Les différentes contributions liées aux énergies de bombardements électronique et ionique, à la recombinaison électron-ion et à l'énergie dégagée par les processus d'association à la surface ont été également estimées.

La dernière partie de la thèse est consacrée à l'étude du potentiel biocide de la source pour la décontamination des épices. Pour cela des grains de poivre noir (*Piper nigrum*) du commerce ont été utilisés pour évaluer les effets du plasma sur la flore mésophile aérobie totale (FMAT) en fonction de différentes conditions de travail (puissance, gaz et temps d'exposition). Cette étude préliminaire a permis de déterminer les conditions optimales de décontamination. En parallèle, une étude concernant les effets du plasma sur les propriétés physico-chimiques du poivre a été conduite. L'effet de la morphologie du substrat sur les mécanismes de la décontamination a été étudié. Enfin des expériences permettant d'évaluer le rôle du rayonnement UV et celui des espèces réactives dans le processus de décontamination ont été réalisées.

Abstract

Foodborne diseases encompass a wide range of illnesses and are a growing public health issue worldwide. Currently, conventional decontamination methods based on high temperature, radiation or chemical agents are used to limit the number of outbreaks of foodborne diseases. However, it has been shown that they could alter the organoleptic properties of the food, cause environmental pollution, or induce sanitary risks. Recently, several research groups demonstrated the ability of cold plasma to inactivate microorganisms.

The aim of this work was to investigate the plasma generated by a coaxial microwave source operating at low pressure and to assess its antibacterial efficacy for spices decontamination. Parametric studies have been conducted in three gases : argon, ArO_2 and synthetic air. The variations of the plasma parameters such as electron temperature, electron density and electron energy distribution function were evaluated under different operating conditions. Electronic heating modes corresponding to the under-dense plasma and to the over-dense one were observed and commented. The investigation of the radial profiles of the electron density showed the electronic diffusion modes involved in our plasmas. In the vicinity of the azimuthal axis of the source, ambipolar diffusion mode has been proved to be the dominant phenomenon of electronic losses. A transition between the ambipolar mode and the free-diffusion one was observed over a large radial distance in the bulk of the discharge. Near the walls, the quasi-neutrality condition was not fulfilled, leading to free diffusion transport regime.

In addition to the conventional measurement tools used in this thesis, several diagnostic methods have been developed to allow further insight into the physical processes characteristic for our plasmas. The Boltzmann plots (conventional and modified) were used to determine both excitation and electronic temperatures. The results obtained using this method showed good agreement with our measurements obtained by Langmuir probe technic. A calorimetric method based on the temporal temperature variations allowed us to determine the power deposited on the substrate by the plasma at a given position of the discharge. The various contributions due to the electrons and ions bombardment energies, electron-ion recombination and energy released by surface association processes were hence estimated.

The last part of this thesis presents the assessment of the biocidal potential of the source for spices decontamination. Commercial black pepper (*Piper nigrum*) grains were used to determine the effect of plasma on total aerobic mesophilic flora (TAMF) as a function of different working conditions (power, gas and exposure time). This preliminary study allowed the determination of optimal decontamination conditions. The effects of plasma exposures on the physical and chemical properties of pepper were also evaluated. The effect of substrate morphology on the decontamination mechanisms has been investigated. Finally, experiments were carried out in order to show the role of UV radiations and reactive species in the decontamination process.

Introduction et contexte

1- Historique

Le phénomène plasma est étudié depuis le début du 19^{ème} siècle avec les premiers travaux de Michael Faraday sur les décharges électriques (1830). À l'époque, les lois physiques qui régissent ces décharges étaient encore méconnues des milieux scientifiques. Ce n'est qu'après l'avènement des lois de l'électromagnétisme (Maxwell 1864) et de la mécanique quantique que l'étude de la physique des plasmas est devenue possible. Pendant très longtemps, les plasmas ont été essentiellement utilisés dans des applications à haute température telles que la soudure et la découpe à l'arc. Dans les années 1940, plusieurs travaux se sont intéressés à l'étude des propriétés de l'arc électrique généré dans l'air. Ces études ont donné naissance à des systèmes de soudure et de découpe plus sophistiqués, assistés par ordinateur. Il convient de citer également l'ambitieux projet de « Sherwood » lancé au début des années 1950, qui visait à créer des réactions de fusion contrôlées par confinement magnétique. Ce projet est considéré comme l'ancêtre de l'ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) qui ambitionne de produire de grandes quantités d'électricité par plasma.

La possibilité de produire des plasmas froids avec de faibles apports d'énergie a donné un nouvel essor à cette technologie. A partir du début des années 1960, plusieurs réacteurs utilisant des décharges capacitatives et des plasmas micro-ondes ont été développés. Ces nouvelles découvertes ont ouvert la voie au développement de plusieurs techniques actuellement utilisées dans la fabrication des semi-conducteurs telles que les traitements de surfaces, le dépôt de couches minces et la gravure.

A la fin des années 1960, des chercheurs se sont intéressés à la possibilité d'utiliser le plasma froid dans la stérilisation de matériel médical. Le premier rapport mentionnant le plasma en tant qu'agent stérilisant a été publié par la société Arthur D. Little (Menachi, 1968), utilisant un plasma haute-pression/haute-température. La même compagnie développa en 1972 un stérilisateur plasma basse-pression/basse-température en utilisant des gaz halogènes comme précurseurs de décharges. En 1980, c'est la société Boucher qui mit au point un autre stérilisateur plasma froid allumé dans un aldéhyde en phase gazeuse. Un premier stérilisateur plasma utilisant l'hydrogène comme précurseur de la stérilisation a été breveté par la société américaine Surgikos Johnson & Johnson en 1987. Dans les années 1990, la stérilisation par plasma passe à l'étape de la commercialisation. Le STERRAD100 a été le premier stérilisateur commercial à intégrer le plasma dans un processus de stérilisation. Le procédé est réalisé en deux étapes : une étape de prétraitement par le peroxyde d'hydrogène et un second traitement par le plasma. Par la suite, des systèmes utilisant un processus similaire virent le jour en utilisant des prétraitements chimiques à base d'acides associés à un plasma d'argon.

A partir des années 2000, des industriels et des établissements de santé (publics et privés) ont initié plusieurs projets de développement de sources plasma froid pour des applications dans les domaines de la médecine, du biomédical et de l'agroalimentaire. Plusieurs travaux ont démontrés les effets bénéfiques du plasma dans le traitement de certaines maladies infectieuses, la stérilisation des matériaux thermosensibles et la décontamination des produits agroalimentaires. C'est dans ce dernier contexte que s'inscrivent les travaux de cette thèse.

2- Le poivre noir comme produit test

Les herbes et les épices sont parmi les produits les plus importés par les pays de l'Europe, ils représentent une part de 1,2 billions d'euros par an dans le marché européen. Les conditions de mise sur le marché de ces produits sont très peu encadrées et les méthodes utilisées pour leur préservation sont parfois inefficaces. Les travaux de cette thèse se proposent d'évaluer le potentiel biocide d'une source plasma comme alternative aux méthodes actuelles utilisées dans la décontamination des épices. Ce choix est motivé par les facteurs suivants :

-Haut niveau de contamination : plusieurs études ont montré de hauts niveaux de contamination des herbes et des épices vendues dans le commerce. Par exemple, il a été révélé la présence de 10^5 à 10^8 CFU/g dans la plupart des variétés de poivre disponibles sur le marché européen. Ces hauts niveaux de contamination sont dus à plusieurs facteurs liés aux conditions de récolte, de séchage et de transport de ces produits. En effet, la majorité des épices vendues en Europe proviennent de pays chauds où le séchage s'effectue généralement sous la chaleur du soleil laissant les produits exposés à plusieurs sources de contaminations telles que la poussière, les excréments d'animaux ou encore les eaux usées. De plus, les normes de sécurité alimentaire de certains pays producteurs de ces produits sont parfois moins exigeantes que les normes définies par la communauté européenne.

-Les épices : à l'origine de plusieurs cas d'intoxications alimentaires : plusieurs cas d'intoxications alimentaires liés aux épices ont été détectés durant ces dix dernières années. Entre juillet 2009 et avril 2010, 283 cas d'intoxications ayant des liens avérés à l'utilisation du poivre ont été enregistrés aux Etats-Unis. En 2007, les services sanitaires français ont répertorié plus de 150 cas d'intoxication par des spores de *B. cereus* identifiées sur des plats épices. Au Danemark (en 2010), 112 cas d'intoxication ont été attribués à la présence de bactéries pathogènes dans des aliments contenant du poivre blanc.

-Limite des méthodes de décontamination actuelles : plusieurs méthodes sont utilisées pour la décontamination des épices mais leur efficacité est parfois limitée à cause de plusieurs facteurs : les méthodes thermiques occasionnent des changements de couleur et peuvent altérer les qualités organoleptiques ou modifier la texture du produit. De plus, certaines de ces méthodes telle que la vapeur chaude, sont inadaptées aux épices, plus

particulièrement aux poudres, car elles modifient leurs propriétés physicochimiques (pH, teneur en pigment et en pipérine). Les méthodes chimiques comme la fumigation à l'oxyde de l'éthylène sont polluantes et présentent des risques sur la santé des opérateurs et des consommateurs. Cette technique est officiellement interdite en Europe depuis 2004. Les radiations gamma sont les plus utilisées actuellement dans la décontamination des herbes et des épices. Toutefois, le seuil d'efficacité de cette méthode sur les épices se trouve dans des doses relativement élevées (entre 10 et 50 kGy). De telles doses provoquent des changements indésirables à la fois sur le goût et sur les qualités organoleptiques des produits. De plus, l'irradiation gamma est sujette à des controverses en Europe où elle rencontre de forts rejets de la part des consommateurs qui ne souhaitent pas acheter les produits irradiés.

Face à ces constats, la commission européenne a décidé d'initier des travaux de recherche dans le but d'apporter des réponses à la problématique de la sécurité biologique liée à l'utilisation des herbes et des épices. Ainsi un ambitieux projet baptisé GREEN-FOODEC (2011-2015) a été mis en place et financé par la commission dans l'objectif de développer de nouvelles méthodologies de décontamination des herbes et des épices. Dans le projet, trois types d'herbes et d'épices ont été sélectionnées comme produits de référence : le paprika, l'origan et le poivre noir. Trois technologies ont été testées : la haute pression hydrostatique combinée à des ultrasons, le chauffage par micro-ondes et par infrarouges combinés et le plasma froid. Concernant les tests de décontamination par le plasma, deux types de décharges et deux modes d'exposition, directe et indirecte, ont été utilisés. Le premier type de plasma (pour l'exposition directe) est généré à la pression atmosphérique par un dispositif de décharge à barrière diélectrique (DBD). Le second plasma testé est généré par une torche à microondes fonctionnant à 2,45 GHz munie d'un dispositif de post-décharge permettant d'effectuer des traitements indirects. Dans le rapport final, les chercheurs associés à cette étude indiquent que les traitements indirects effectués par le plasma micro-onde donnent des résultats satisfaisants en termes d'efficacité de décontamination et de préservation des propriétés physicochimiques du poivre noir.

3- Objectifs et plan de la thèse

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le cadre de l'évaluation des potentialités antibactériennes du plasma sur des produits agroalimentaires. L'objectif principal consiste à étudier la physique des plasmas générés par une source micro-onde à structure coaxiale fonctionnant à basse pression (*Hi-Wave* SAIREM), et d'en explorer les effets biocides sur des grains de poivre noir.

Dans un premier temps, une étude paramétrique de la source a été menée dans trois gaz : l'argon, l'argon-oxygène et l'air synthétique. Pour cela, les variations des grandeurs caractéristiques du plasma telles que la densité et la température électronique, la fonc-

tion de distribution en énergie des électrons et les émissions optiques ont été mesurées et commentées. Les évolutions radiales et axiales de ces grandeurs ont également été étudiées. Les changements observés sur ces grandeurs ont été discutés afin d'expliquer les mécanismes physiques régissant le comportement du plasma. Ainsi, deux modes de chauffage électronique ont été mis en évidence selon les conditions opératoires. Les profils radiaux de la densité électronique ont montré les modes de diffusion électronique de nos plasmas. Pour compléter cette étude, des méthodes de diagnostic ont été développées. Les tracés de Boltzmann (conventionnel et modifié) ont été utilisés pour déterminer la température d'excitation et la température électronique. Une méthode calorimétrique basée sur l'exploitation de la variation temporelle de la température a permis d'estimer la puissance fournie par le plasma à un endroit donné du réacteur. Les différentes contributions liées aux énergies de bombardements électronique et ionique, à la recombinaison électron-ion et à l'énergie dégagée par les processus d'association à la surface ont été également calculées. Cette étude concernant les phénomènes thermiques a permis de définir les conditions de traitement microbiologique permettant de s'affranchir volontairement des effets biocides de la température.

La dernière partie de la thèse concerne l'étude du potentiel biocide de nos plasmas sur des grains de poivre noir (*Piper nigrum*) du commerce. L'effet du plasma sur la flore mésophile aérobie totale (FMAT) a été analysé dans différentes conditions de travail (puissance, gaz et temps d'exposition). En parallèle, une étude concernant les effets du plasma sur les propriétés physico-chimiques du poivre, notamment la couleur, le pH, la teneur en pigments et en pipérine a été conduite. Ensuite notre intérêt s'est focalisé sur les facteurs pouvant influencer l'efficacité biocide de nos plasmas et les mécanismes impliqués dans la décontamination. Pour révéler ces facteurs, l'effet du plasma sur des endospores inoculées sur deux types de substrats (grains de poivre et plaques de verre) a été testé. La comparaison des résultats a permis de mettre en évidence quelques éléments permettant d'améliorer l'efficacité du procédé plasma utilisé.

Enfin, pour évaluer le rôle des rayonnements UV et celui des espèces réactives dans le processus de décontamination, deux modes d'exposition ont été définis, permettant de séparer les deux effets. Cette dernière étude a permis de conclure sur les avantages et les inconvénients de notre dispositif plasma et de proposer quelques voies d'amélioration.

Chapitre 1

Etat de l'art

1.1 Les plasmas générés par les micro-ondes

Il est bien connu que sous certaines conditions, l'énergie transportée par une onde électromagnétique est capable d'initier et de maintenir une décharge plasma. La transmission de l'énergie électromagnétique vers les particules du plasma se fait à travers le champ électrique de l'onde qui se dissipe au fur et à mesure que celle-ci voyage dans le milieu plasma. Cette dissipation de l'onde se fait en faveur des accélérations électroniques permettant de maintenir les collisions élastiques et inélastiques avec les particules du gaz et d'entretenir la décharge.

Le champ électrique peut être amené de plusieurs manières pour générer une décharge. Dans cette section, nous allons exposer quelques modes de génération de plasma par les micro-ondes tout en mettant l'accent sur les spécificités et les intérêts théoriques et pratiques de chaque mode.

1.1.1 Les plasmas à onde de surface

Les plasmas à onde de surface sont étudiés depuis leur découverte en 1974 [21]. Leurs propriétés uniques ont fait l'objet de plusieurs études expérimentales [22] permettant de fournir les données nécessaires au développement de modèles numériques [23, 24]. Leurs caractéristiques ont contribué de manière significative à la compréhension de la physique des plasmas micro-ondes en particulier et des plasmas de hautes fréquences en général.

Un plasma à onde de surface est initié à l'aide d'un applicateur à micro-ondes qui propage l'énergie d'une onde électromagnétique le long d'un tube diélectrique (généralement en quartz). Un exemple est montré sur le figure (1.1). Lorsque la décharge est amorcée, la propagation de l'onde se fait au niveau de l'interface entre le plasma et le diélectrique (d'où le nom « onde de surface »). Le champ électrique produit par le passage de l'onde le long de cette interface est maximal à la paroi extérieure du tube et décroît de façon exponentielle en s'en éloignant (*voir* figure 1.1(c)). Le flux de puissance transporté par l'onde décroît axialement en allant de l'applicateur vers l'extrémité du tube. L'atténuation de l'onde dépend du gaz plasmagène et des propriétés du plasma généré ; de la puissance et de la fréquence de l'onde ; de la longueur et du rayon du tube. La longueur du plasma obtenu par l'onde de surface est directement contrôlée par la puissance de l'applicateur. Pour allonger le plasma il suffit d'augmenter la puissance micro-onde injectée dans la décharge. La variation axiale de la densité électronique se présente sous forme d'une droite de pente négative (en allant de l'applicateur vers l'extrémité du tube, *cf.* 1.1(c)). Le profil radial (dans le tube) de la densité électronique est quant à lui plus complexe et dépend de plusieurs paramètres tels que le mode de propagation, la cinétique d'ionisation et les processus de pertes électroniques [25].

Le mode de propagation de l'onde dans le plasma dépend de sa fréquence f et du rayon R du plasma. Lorsque le produit $f.R < 2 \text{ GHz cm}$, un seul mode de propagation

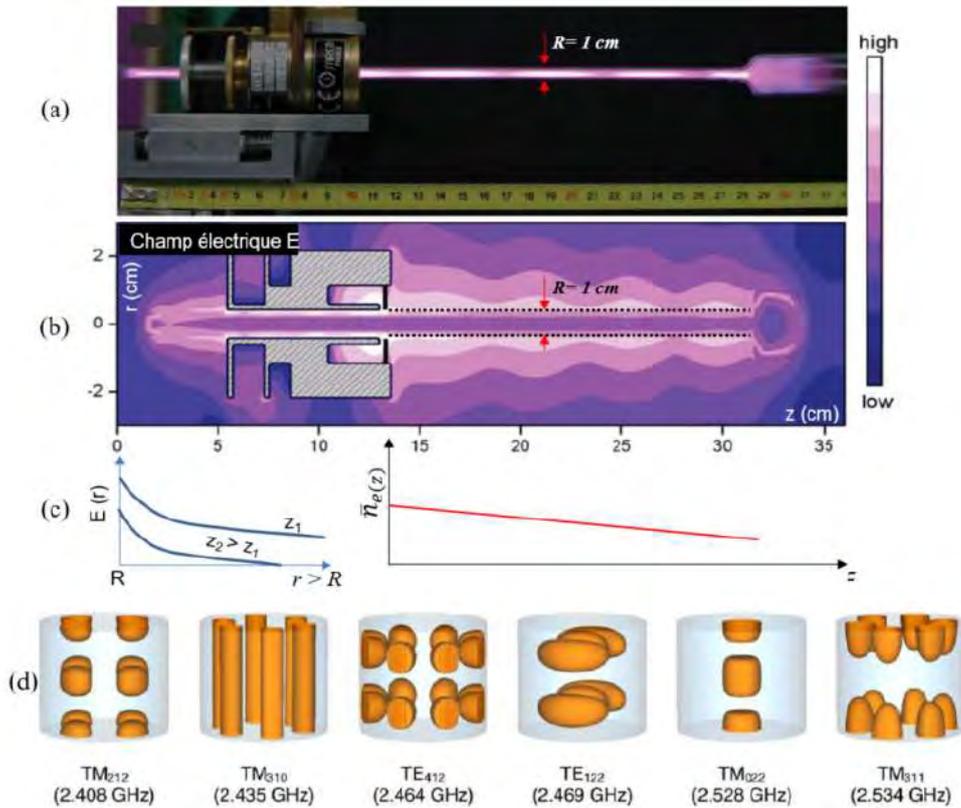


Figure 1.1 – Exemple de plasmas d’onde de surface : (a) et (b) observation expérimentale et résultats de simulation du champ électrique [1]. (c) : variations radiale et axiale du champ électrique et de la densité électronique. (d) : changements de mode en fonction de la fréquence d’excitation dans un réacteur industriel (réacteur Roth and Rau) [2].

est possible, connu sous le nom de mode de symétrie azimutale ($m=0$) [26]. Ce type de propagation monomodale est très intéressant du point de vue pratique car il permet d’assurer la reproductibilité et la stabilité du plasma. Toutefois, dans les réacteurs industriels, le produit fR est souvent supérieur à 2 GHz cm , à cause des limitations en fréquences disponibles (on utilise généralement les 915 MHz et les 2450 MHz) d’une part, et de la nécessité d’avoir des réacteurs de grandes dimensions, d’autre part. De ce fait, plusieurs modes peuvent coexister simultanément dans la décharge suivant les dimensions du réacteur et la fréquence d’excitation choisies (les modes $m=1, 2, 3$ sont généralement observés). La présence de plusieurs modes rend difficile le contrôle de la reproductibilité du plasma et nécessite un judicieux dimensionnement du réacteur. De plus, les fréquences d’excitation de ces différents modes sont très rapprochées ce qui complique davantage la sélection du mode désiré [2]. Des exemples de modes de propagation en fonction de la fréquence sont présentés sur la figure 1.1(d).

1.1.2 Les plasmas RCE

Les plasmas RCE reposent sur le principe de la résonance cyclotronique électronique (RCE) qui se produit en présence d'un champ magnétique statique (aimant permanent) et d'une onde électromagnétique. L'apparition de ce phénomène dépend de la pulsation ω_0 de l'onde et de l'intensité B du champ magnétique. Quand les conditions de résonance sont réunies, il se crée une région dans l'espace du champ magnétique de l'aimant une région appelée « zone RCE » où les électrons sont piégés autour des lignes de champ. Cette condition de résonance est satisfaite à l'égalité entre la pulsation de l'onde excitatrice et la pulsation de précession de Larmor ω_L :

$$\omega_0 = \omega_L = \frac{eB}{m_e} \quad (1.1)$$

La précession de Larmor dépend de la force de Lorentz \vec{F} qu'exerce l'aimant sur un électron se trouvant sur une ligne de champ. Cette force perpendiculaire au mouvement de l'électron oblige ce dernier à décrire un mouvement circulaire autour de la ligne de champ (figure 1.2(a)). En présence d'une onde électromagnétique dont la fréquence est égale à la fréquence de Larmor, la composante du champ électrique de l'onde pousse l'électron à quitter sa position. La conjonction des deux forces (électrique et magnétique) dans la zone RCE confère à l'électron un mouvement hélicoïdal autour de la ligne de champ (figure 1.2(b))

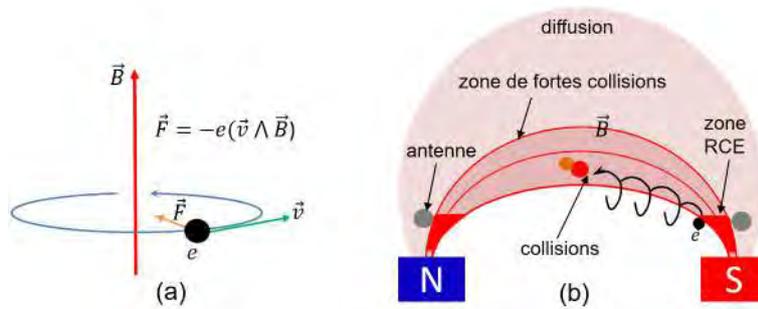


Figure 1.2 – Principe de la résonance cyclotronique électronique (RCE)

L'intérêt d'un tel mode de génération réside dans la possibilité d'obtenir des plasmas à très basse pression (dixième de Pascal) en s'affranchissant des problèmes liés aux pertes vers les parois. En effet, la présence du confinement magnétique augmente les probabilités de collisions électrons-lourds et favorise l'allumage et le maintien du plasma, même à des pressions très réduites. La zone de création du plasma (où sont localisés les électrons chauds) est découplée du reste du réacteur dans lequel règne un plasma de diffusion. Cette caractéristique est très utile de point de vue applicatif et facilite le contrôle du procédé de traitement.

Les plasmas RCE ont été largement étudiés pour des applications en traitement de surface [27], dans la gravure [28] ou encore pour le dépôt des couches minces [29]. Les configurations multipolaires (figure 1.3(a)) de ces plasmas permettent d'obtenir des densités ioniques très élevées ($10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) dans la zone de diffusion tout en minimisant la puissance micro-onde de la décharge [30]. Ces configurations sont réalisées à l'aide de plusieurs aimants et antennes micro-ondes uniformément disposés sur le diamètre du réacteur, permettant d'obtenir autant de zones RCE que de pôles magnétiques disponibles. Avec de telles dispositions, la zone de diffusion est essentiellement localisée au centre du réacteur et les densités ioniques à cet endroit sont beaucoup plus élevées que dans le cas d'un plasma dipolaire obtenu dans les mêmes conditions (pression, champ magnétique et fréquence). De plus, l'efficacité énergétique de ce type de décharges est beaucoup plus grande que celle de leurs homologues dipolaires. En effet, il a été montré que le phénomène de saturation de la densité ionique en fonction de la puissance micro-onde, observé généralement au voisinage de la densité critique, peut être évité en augmentant le nombre d'antennes et/ou la fréquence d'excitation. A titre d'exemple, pour une même fréquence d'excitation, un même gaz et une même pression, l'efficacité de production des ions d'une configuration à huit pôles est dix fois plus grande ($5,5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3} \text{ W}^{-1}$ par pôle) que celle d'une configuration dipolaire seule ($0,55 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3} \text{ W}^{-1}$ par pôle) [30].

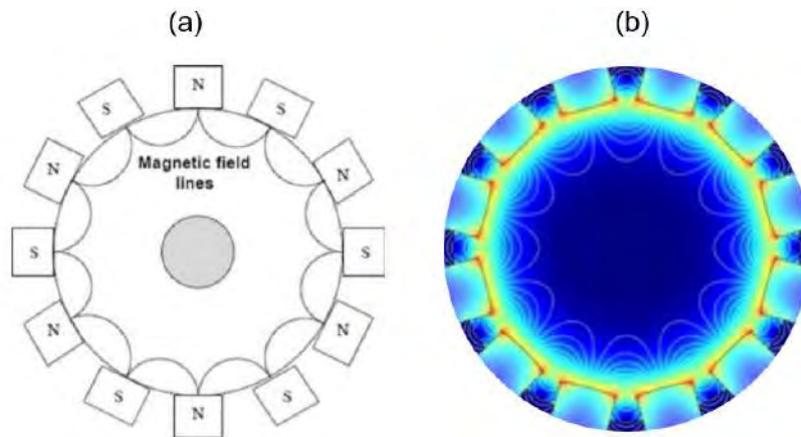


Figure 1.3 – Illustration de la configuration multipolaire des plasmas RCE (a) et simulation des lignes de champs magnétique obtenue par simulation (b) [3].

1.1.3 Les sources linéaires

Depuis le début des années 2000, des multitudes d'applicateurs linéaires à absorption localisée de puissance ont vu le jour. Ce type d'applicateurs offre la possibilité de réaliser des réseaux de sources à deux ou à trois dimensions, permettant d'obtenir des plasmas homogènes et de grandes dimensions [31]. Ces sources sont alimentées par des générateurs à micro-ondes par l'intermédiaire de lignes de transmission coaxiales. L'applicateur

à proprement dit est désigné de sorte à constituer un prolongement de la ligne de transmission [32]. En effet, il est composé d'une âme centrale et d'un conducteur extérieur, séparés par un milieu de propagation (diélectrique). La terminaison de l'applicateur est directement reliée à l'enceinte basse pression à travers des interfaces étanches de différentes formes. En configuration multi-sources, de grands volumes de plasma sont générés avec une forte homogénéité spatiale. Sur la figure (1.4) est représenté un exemple de plasma généré par une matrice d'applicateurs linéaires de type RCE fabriqués par la société française Sairem [33].

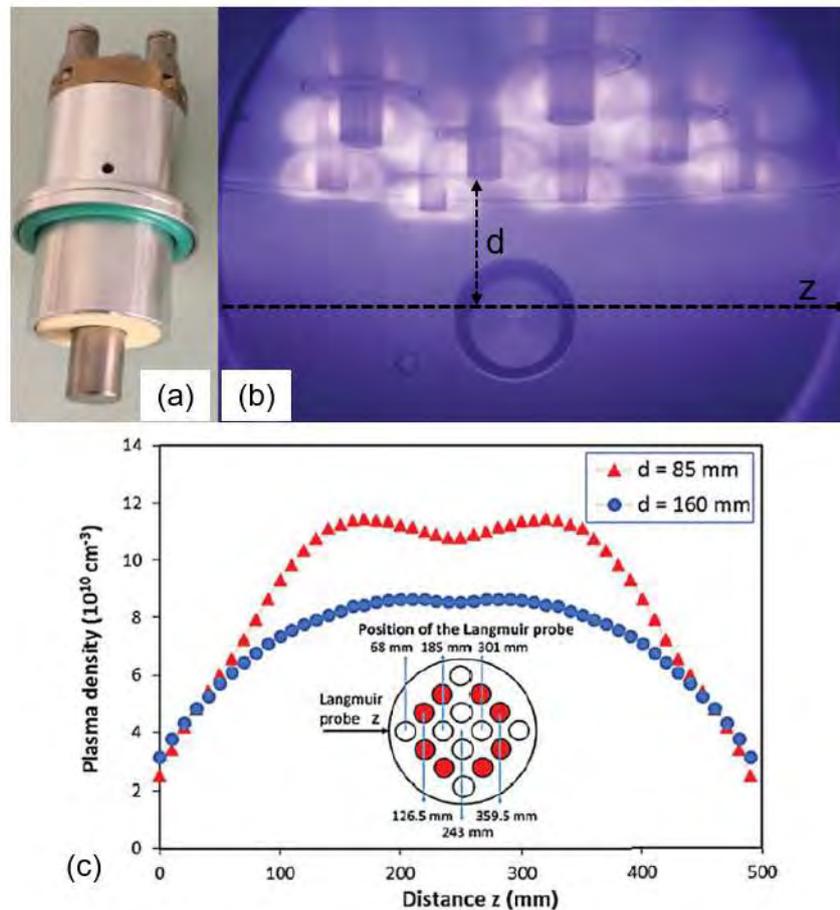


Figure 1.4 – Images d'une source plasma dipolaire à structure coaxiale Sairem Aura-Wave (a) et du plasma généré par une matrice de huit sources (b). Evolution radiale de la densité électronique mesurée à deux distances de la source (c) [argon, 1 Pa, $8 \times 200 \text{ W}$]. Résultats publiés par Latrasse et al. [4].

Des sources linéaires de type collisionnel (absence d'aimants permanents) sont également développées pour fonctionner à plus hautes pressions (supérieures à la dizaine de pascals), où l'efficacité des sources RCE est limitée. Le principe de fonctionnement de ces sources est similaire à celui des sources à onde de surface, dans lequel l'énergie de l'onde est directement transmise aux particules du plasma. Toutefois, la densité électronique

générée par ce type de source est souvent supérieure à la densité critique. Autrement dit, on est généralement en présence d'un plasma sur-dense correspondant à des fréquences de collisions supérieures à la fréquence de l'onde excitatrice. De ce fait, l'onde ne pénètre que très peu dans le plasma, sur une épaisseur de peau de quelques millimètres dans l'interface entre l'applicateur et le plasma.

Les images de la figure (1.5) présentent la source plasma collisionnel (Hi-Wave) de la société Sairem que nous avons utilisé dans ce travail de thèse. On voit clairement que la configuration multi-sources permet d'obtenir des densités électroniques environ dix fois plus grandes (voir figure 1.5(c)) que les sources RCE présentées précédemment. L'homogénéité spatiale est quasiment identique à celle obtenue par les sources Aura-wave. Nous reviendrons plus en détails sur le fonctionnement de cette source dans le prochain chapitre (2.2.1).

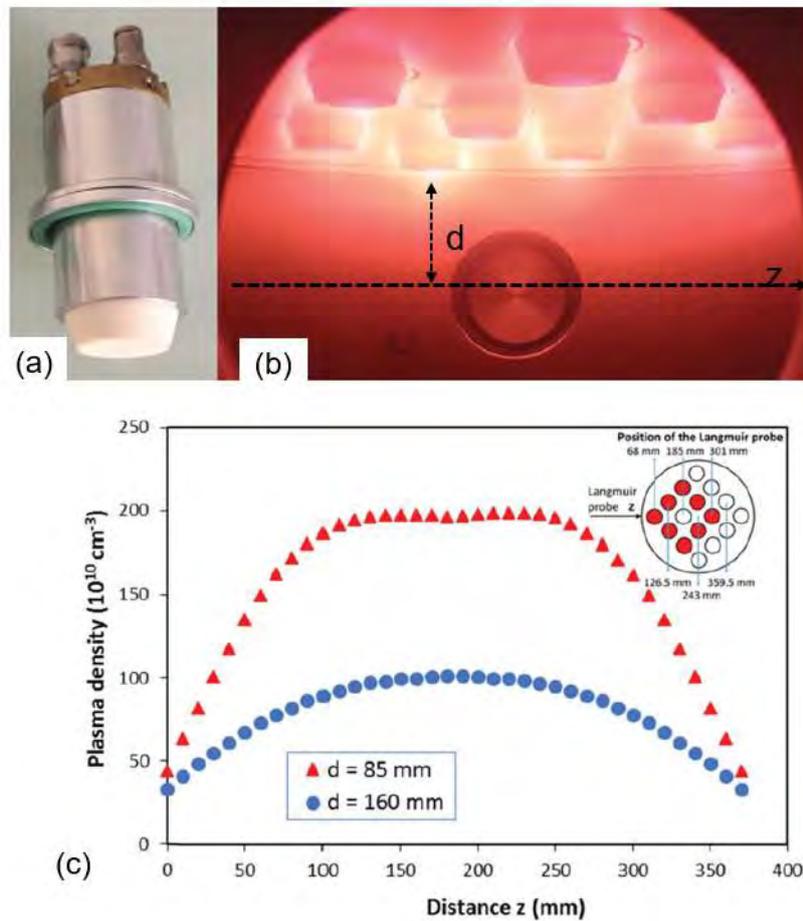


Figure 1.5 – Images d'une source plasma dipolaire à structure coaxiale Sairem HI-Wave (a) et du plasma généré par une matrice de huit sources (b). Evolution radiale de la densité électronique mesurée à deux distances de la source (c) [argon, 5 Pa, 8×200 W]. Résultats publiés par Latrasse et al. [5].

1.2 Quelques rappels sur les plasmas micro-ondes

Dans cette section, nous allons rappeler quelques principes concernant la physique des plasmas micro-ondes. Ces rappels nous faciliteront la discussion des résultats de la caractérisation physique de nos plasmas.

Le plasma en tant que milieu macroscopiquement neutre est défini par l'égalité entre la densité des charges positives et des charges négatives en son sein. Pour simplifier l'étude, nous ne considérons que les électrons et les ions positifs représentés respectivement par leurs densités n_e et n_i :

$$n_e = n_i \quad (1.2)$$

Dans un plasma, les électrons et les ions sont continuellement soumis à un champ électrique de charge d'espace qui les fait osciller autour de leurs positions respectives. Ce mouvement d'oscillation dépend de la masse m de la particule et de sa densité :

$$\omega_{e,i} = \sqrt{\frac{n_{e,i} e^2}{m_{e,i} \epsilon_0}} \quad (1.3)$$

où e est la charge de l'électron et ϵ_0 la permittivité du vide.

Dans le domaine des plasmas hors équilibre, pour lesquels la densité varie entre 10^{14} et 10^{18} m^{-3} , les fréquences d'oscillation des électrons sont de l'ordre du GHz, tandis que celles des ions sont 10^3 plus faibles (de l'ordre du MHz), comme on peut le voir sur les graphiques de la figure (1.6). Cette différence de fréquence fait que les ions et les électrons ne réagissent pas de la même manière à la présence d'une onde électromagnétique. En effet, pour des fréquences d'excitation dans le domaine des micro-ondes, seuls les électrons, du fait de leur faible masse, arrivent à suivre les variations temporelles du champ électrique. Les ions quant à eux n'obéissent qu'à la valeur moyenne du champ électrique de l'onde. Celle-ci étant nulle sur une période, les ions ne vont donc obéir qu'aux phénomènes de diffusion, suivant les gradients de densité dans le plasma.

Dans cette thèse, la fréquence de l'onde excitatrice permettant de générer nos plasmas est de 2,45 GHz. D'après la figure (1.6), cette fréquence se trouve dans le domaine des fréquences électroniques ; positionnée loin devant les fréquences ioniques. Dans ce cas, seuls les électrons réagissent à l'action instantanée du champ électrique de l'onde.

Suivant la valeur de la densité électronique, deux régimes d'interaction entre le plasma et l'onde sont possibles : lorsque la pulsation électronique est inférieure à celle de l'onde excitatrice ($\omega_{pe} \ll \omega$), la densité électronique reste modérée pour laisser pénétrer l'onde suffisamment loin dans le volume du plasma. Dans ce cas, nous sommes en présence d'un plasma communément appelé « plasma sous-dense ». Si au contraire ($\omega_{pe} > \omega$), la

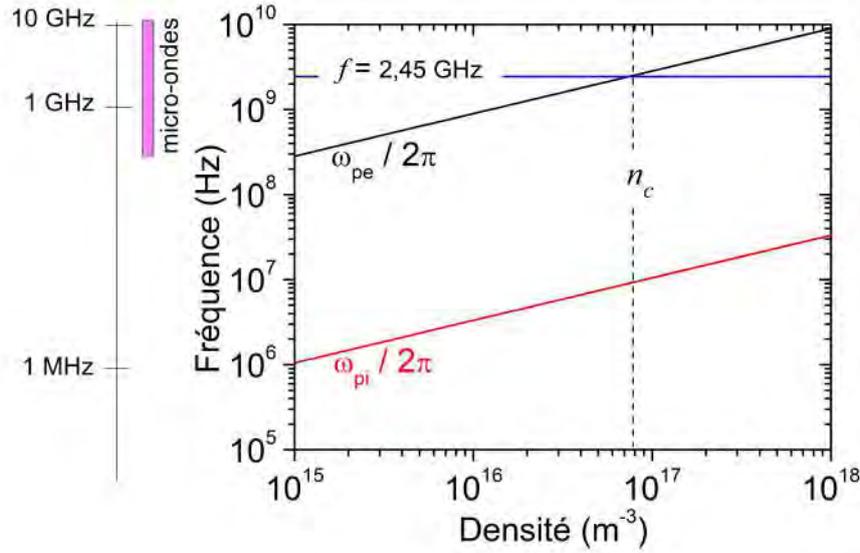


Figure 1.6 – Les fréquences d’oscillation électronique et ionique en fonction de la densité électronique, calculées par l’Eq. (1.3) pour le cas de l’argon.

densité électronique est telle que l’onde est très vite atténuée à la lisière entre le plasma et l’applicateur micro-onde. Dans ces conditions, le plasma est qualifié de sur-dense. La limite entre ces deux régimes est définie par la densité critique n_c pour laquelle l’égalité entre la pulsation électronique et la pulsation de l’onde est satisfaite :

$$n_c = \frac{m_e \epsilon_0}{e^2} \omega^2 \quad (1.4)$$

Pour une onde excitatrice de 2,45 GHz, la valeur de la densité critique est de $7,4 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$.

1.2.1 Propagation et atténuation d’une onde électromagnétique dans un plasma

La composante « champ électrique » d’une onde plane monochromatique est décrite par son amplitude E_0 , sa pulsation ω et son vecteur d’onde $k = 2\pi/\lambda$. Pour une direction de propagation donnée (selon x par exemple), la variation du champ électrique de l’onde en fonction du temps peut s’écrire comme suit :

$$E(x, t) = E_0 \exp[i(\omega t - k_x x)] \quad (1.5)$$

La propagation de l’onde dans un milieu quelconque est caractérisée par sa vitesse de phase (ω/k_x). Dans le vide, cette grandeur est indépendante de la pulsation et égale à la vitesse de la lumière c . Toutefois, en présence d’un milieu dispersif (le plasma dans notre cas), la vitesse de phase est fortement liée à la pulsation. L’équation de dispersion dans le cas d’un plasma supposé infini, de permittivité ϵ_p et de conductivité σ s’exprime par

la relation suivante :

$$k_x^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \epsilon_p = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \left(1 - i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}\right) \quad (1.6)$$

La conductivité dépend de la pulsation plasma et de la fréquence de collisions ν

$$\sigma = \frac{\omega_{pe}^2 \epsilon_0}{\nu + i\omega} \quad (1.7)$$

Le comportement de l'onde vis-à-vis d'un plasma dépend donc de la valeur de k_x qui est à son tour définie par les valeurs de ν et de ω_{pe} . La fréquence de collisions peut se calculer en utilisant la section efficace moyenne ($\overline{\sigma_{el}}$), la vitesse moyenne des électrons $\bar{v} = (8k_B T_e)/m_e$ et la densité du gaz $n_g = p \text{ [pascal]}/(k_B T_g)$

$$\nu = n_g \overline{\sigma_{el}} \bar{v} \quad (1.8)$$

La pénétration de l'onde dans le plasma est définie par une grandeur caractéristique $\delta = 1/|Im k_x|$ appelée « épaisseur de peau » qui correspond à la distance pour laquelle l'amplitude du champ E de l'onde est réduite d'un facteur de $1/e$ par rapport à sa valeur initiale. D'après les équations (1.6) et (1.7) précédentes, deux cas sont possibles :

– Si $\nu \ll \omega$, la conductivité du plasma est purement imaginaire et la permittivité purement réelle

$$\sigma = -i \frac{\omega_{pe} \epsilon_0}{\omega} \quad (1.9)$$

$$\epsilon_p = \left(1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2}\right) \quad (1.10)$$

Dans ce cas, pour que l'onde se propage dans le plasma, il faut que $\omega > \omega_{pe}$ (condition permettant de maintenir positive la valeur de k_x^2). Dans le cas où $\omega < \omega_{pe}$, l'onde est réfléchi de la surface du plasma. Son champ électrique est absorbé sur une épaisseur de peau pouvant s'écrire comme suit :

$$\delta = \frac{c}{\sqrt{\omega_{pe}^2 - \omega^2}} \quad (1.11)$$

On retrouve ici les conditions relatives à l'obtention des deux types de plasma (sous-dense et sur-dense) évoqués précédemment.

– Si $\nu \gg \omega$ la conductivité du plasma est purement réelle et sa permittivité purement imaginaire

$$\sigma = \frac{\omega_{pe}^2 \epsilon_0}{\nu} \quad (1.12)$$

$$\epsilon_p = -i \frac{\omega_{pe}^2}{\nu \omega} \quad (1.13)$$

Dans ce cas, l'épaisseur de peau dépend à la fois de la pulsation plasma et de la fréquence des collisions

$$\delta = \frac{c}{\omega_{pe}} \sqrt{\frac{2\nu}{\omega}} \quad (1.14)$$

A remarquer que dans ce cas, l'onde se propage dans le plasma même pour $\omega < \omega_{pe}$.

Dans nos conditions :

- Plasmas d'argon à 15 Pa : $T_e = 1,45 \text{ eV}$ et $n_e = 1.10^{17} \text{ m}^{-3}$. La fréquence de collisions est de l'ordre de 3.10^8 s^{-1} . Le rapport $\nu/\omega \approx 2.10^{-2}$.

- Plasmas d'air à 40 Pa : $T_e = 0,5 \text{ eV}$ et $n_e = 2.10^{15} \text{ m}^{-3}$. La fréquence de collisions est de l'ordre de 5.10^8 s^{-1} . Le rapport $\nu/\omega \approx 3.10^{-2}$.

Nous pouvons donc considérer être proches du cas $\nu \ll \omega$ où l'onde ne se propage que si $\omega > \omega_{pe}$ (autrement dit $n < n_c$).

1.2.2 Absorption de la puissance HF par les électrons

La puissance moyenne θ_a absorbée par un électron en présence d'une onde électromagnétique est décrite par la relation suivante :

$$\theta_a = \frac{e^2 E_0^2}{2\nu m_e} \left(\frac{\nu^2}{\nu^2 + \omega^2} \right) \quad (1.15)$$

Cette équation présente un maximum de puissance absorbée lorsque la fréquence de l'onde excitatrice est égale à la fréquence de collisions ($\omega = \nu$) comme on peut le voir sur le graphique de la figure (1.7).

Là encore, il se dégage deux cas de figure :

- Pour des faibles collisions $\nu \ll \omega$ (cas de très faibles pressions), et pour des fortes collisions $\nu \gg \omega$ (cas de très hautes pressions), la puissance moyenne absorbée par les électrons est très faible. Dans ces deux situations, le chauffage électronique s'effectue par collisions (chauffage ohmique).

- A des pressions intermédiaires pour lesquelles les valeurs de ν se rapprochent de la pulsation de l'onde ω , les électrons absorbent de plus en plus de puissance de l'onde jusqu'à atteindre l'optimum d'absorption correspondant à la condition de résonance entre la fréquence de l'onde excitatrice et la fréquence de collisions ($\omega = \nu$).

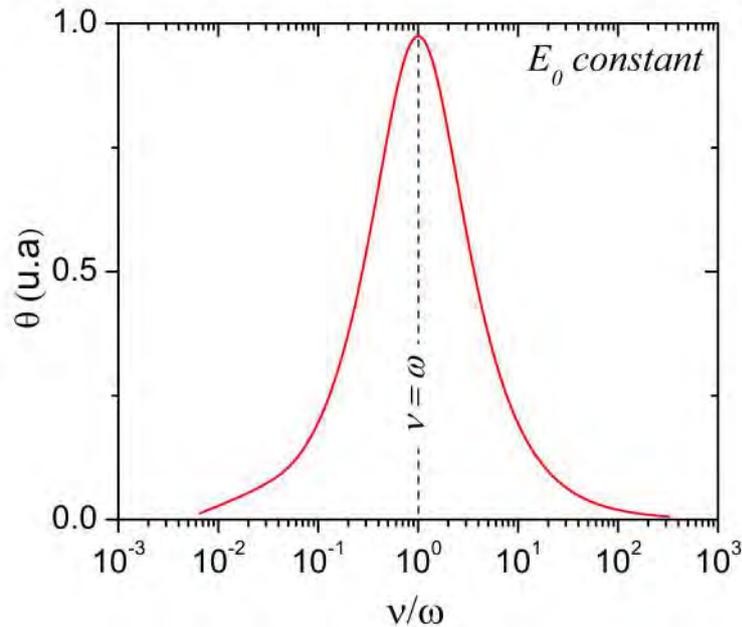


Figure 1.7 – Allure de la puissance absorbée par un électron en fonction du rapport ν/ω . Le maximum de puissance est absorbée à $\omega = \nu$.

1.3 La décontamination dans le domaine agroalimentaire : état de l'art

Les aliments contiennent un grand nombre d'ingrédients nécessaires à la vie telles que les protéines, les glucides, les lipides, les sels minéraux etc. Cependant, leurs conditions de récolte, de transformation et de transport peuvent favoriser la prolifération de microorganismes pathogènes tels que les bactéries et les virus, mettant en danger la santé du consommateur. C'est pourquoi des méthodes de décontamination ont été mises en oeuvre dans l'objectif de réduire la présence de ces microorganismes dans les aliments.

Le grand enjeu sanitaire auquel doivent répondre les méthodes de décontamination consiste à détruire les microorganismes pathogènes sans altérer les qualités organoleptiques des produits. Ajoutée à cet enjeu sanitaire, l'obligation d'utiliser des méthodes efficaces, moins coûteuses et davantage respectueuses de l'environnement. Tous ces facteurs ont vu accroître le nombre de techniques et de procédés de décontamination au cours de ces vingt dernières années.

Le dictionnaire de la biologie [34] définit la décontamination comme suit : « la décontamination est une opération destinée à éliminer les contaminants, les microbes, les bactéries, ou à en réduire le nombre sur des tissus vivants et sur des objets inertes à des

taux considérés comme sans danger, de manière à respecter les normes d'hygiène et de santé publique».

Les normes d'hygiène auxquelles il est fait référence dans cette définition sont fixées par la réglementation de chaque pays. En 2004, le parlement européen a voté la réglementation (CE) n° 852/2004 [35] qui décrit les règles à suivre dans la production, le conditionnement, le transport et la distribution des denrées alimentaires. En 2017, une nouvelle réglementation concernant les critères microbiologiques applicables aux denrées alimentaires (UE) 2017/1495 [36] a vu le jour. Il en a été défini les critères de sécurité biologique fixant une limite au-delà de laquelle la contamination de certains produits est critique pour la santé du consommateur. Une liste de produits (les viandes fraîches, les fruits et légumes, les poudres de nourrissons...) et les principaux microorganismes responsables de leur contamination a été établie.

Pour être conformes à ces exigences réglementaires concernant l'hygiène et la sécurité alimentaire, les industries agroalimentaires sont à la recherche permanente de procédés de décontamination efficaces avec des temps de traitement de plus en plus courts.

Dans les prochains paragraphes, nous exposerons quelques techniques utilisées dans les industries agroalimentaires et mentionnerons les avantages et les inconvénients associés à chacune des méthodes citées.

1.4 Les traitements thermiques

Le chauffage est l'un des moyens les plus utilisés dans la décontamination en milieu agroalimentaire, notamment pour la décontamination des poudres et des épices. Le principe de ces méthodes thermiques consiste à apporter suffisamment de chaleur à un produit dans le but de détruire ses microorganismes. Les températures de traitement sont très variables et peuvent aller de 50-60°C à 150°C, selon le procédé.

La chaleur peut être amenée de deux façons différentes : en exposant directement le produit à la source de chaleur (cas des fours), où indirectement comme c'est le cas dans le chauffage par rayonnements infrarouges ou le chauffage par micro-ondes.

1.4.1 Chauffage par radiations infrarouges

Le chauffage par rayonnements infrarouges (IR) est l'une des techniques les plus utilisées dans l'industrie. Elle est largement adoptée pour le séchage, la déshydratation des aliments, la décongélation ou encore la pasteurisation [37]. Le spectre infrarouge est divisé selon la longueur d'onde en trois zones : l'infrarouge proche (entre 0,75 et 3 μm), l'infrarouge moyen (3 à 25 μm) et l'infrarouge lointain (25 à 1000 μm). En agroalimentaire, le moyen et le lointain infrarouge (2,5 à 200 μm) sont les plus utilisés [38].

Les mécanismes d'absorption des IR par les aliments dépendent de la longueur d'onde de la radiation et des constituants du produit irradié. L'eau et les molécules organiques telles que les protéines et les amides sont les plus absorbantes des radiations se situant entre 2,5 et 3,3 μm . Les IR engendrent des changements dans les états électroniques, vibrationnels et rotationnels des molécules du produit, provoquant l'échauffement de celui-ci. La profondeur de pénétration est un paramètre essentiel dans l'efficacité du procédé (il définit la température de traitement et la teneur en humidité du produit) [39]. Typiquement, la profondeur de pénétration d'une radiation de 1 μm dans un échantillon de concentré de tomate est de 1 mm, tandis que la pénétration peut atteindre les 12 mm dans du pain à base de blé [39].

Concernant le chauffage du produit, Hebbar *et al.* [40] ont rapporté que sur des échantillons de miel, la température pouvait atteindre les 110°C après 8 min d'exposition à 1 kW (la longueur d'onde du procédé était de 1,2 μm).

Les mécanismes d'action des IR sur la mortalité des microorganismes sont dus à l'absorption de ces radiations par les molécules d'eau présentes dans le cytoplasme de la cellule. La déshydratation rapide de ce dernier par l'effet thermique des IR favorise la mort bactérienne. Cela concerne aussi bien les bactéries végétatives que les spores bactériennes. La puissance, la longueur d'onde, la profondeur de pénétration, l'activité de l'eau dans le milieu et la nature du microorganisme sont autant de facteurs qui définissent l'efficacité antibactérienne des radiations infrarouges.

Hamanaka *et al.* [6] ont investigué l'effet des rayonnements infrarouges (2,1 μm à 0,5 et 1 kW) sur des spores de *Bacillus subtilis* à différentes valeurs de l'activité de l'eau (a_w) dans le milieu de culture. Leurs résultats ont montré de très faibles taux de mortalité sur les échantillons traités à 0,5 kW, et ce pour toutes les valeurs de a_w supérieures à 0,005. A cette dernière valeur, une réduction de 3 \log_{10} a été décomptée sur les échantillons traités au bout de 3,5 min à 0,5 kW. Pour les échantillons exposés à la dose de 1 kW, des taux de mortalité différents, dépendants de la valeur de a_w , ont été observés. En effet, à la plus faible valeur de l'activité de l'eau (0,005) un taux d'inactivation de 4 \log_{10} a été obtenu au bout de 1,8 min. Toutefois, il a été observé que pour des valeurs intermédiaires de a_w (entre 0,005 et 0,68), la mortalité bactérienne diminue puis ré-augmente entre 0,68 et 0,99. Pour $a_w = 0,99$, un taux de réduction de 4 \log_{10} a été rapporté (*voir figure (1.8)*).

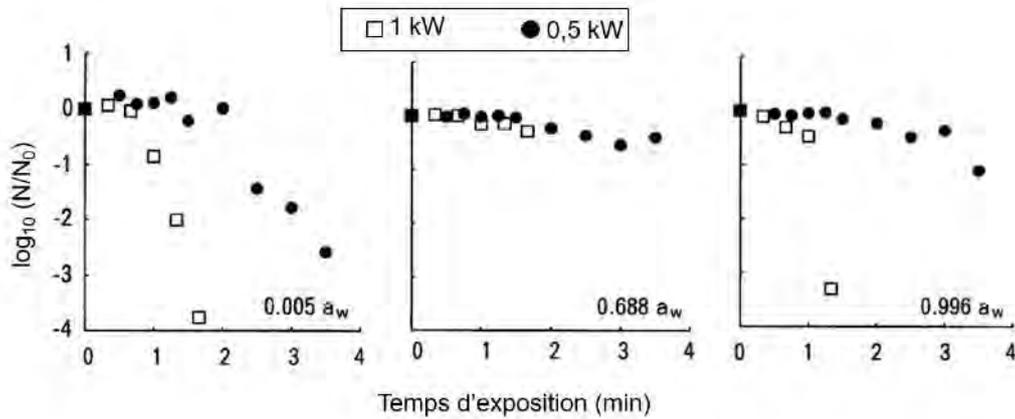


Figure 1.8 – Effet des radiations infrarouges sur la survie bactérienne des spores de *Bacillus subtilis* pour différentes puissances et valeurs de l'activité de l'eau [6].

1.4.2 Chauffage par micro-ondes

Le chauffage par micro-ondes (CMO) est également utilisé pour la stérilisation et la décontamination dans le domaine agroalimentaire. Les ondes électromagnétiques dans ces dispositifs sont générées par un magnétron et se propagent dans un guide d'onde. L'onde est ensuite transmise par un applicateur sous forme de guide à fentes, d'une cavité multimodale ou tout simplement transmise par une antenne. Quand l'onde arrive à la surface du produit, elle y provoque des échauffements qui contribuent à la mort ou à la désactivation des microorganismes se trouvant sur la surface. Comme dans le cas du chauffage infrarouge, l'épaisseur de pénétration des micro-ondes dépend de la longueur d'onde et de la permittivité relative du milieu [41].

Cette méthode est utilisée pour des traitements en surface, essentiellement pour la décontamination des herbes et des épices. Dans les exemples montrés sur la figure (1.9), les auteurs [7] ont étudié l'effet des micro-ondes sur la flore mésophile aérobie totale de trois épices et herbes (poivre noir, poivre blanc, avoine). Leurs résultats montrent que des traitements de 60 s n'ont que très peu d'effet sur les spores thermophiles du poivre blanc. Sur les échantillons du poivre noir, une légère décroissance des spores thermophiles est obtenue pendant 45 s de traitement, puis une décroissance brutale à 60 s d'exposition. Les échantillons de l'avoine traités aux micro-ondes ont révélé la désactivation de toutes les spores au bout de 30 s de traitement.

Malgré la bonne efficacité biocide de cette méthode, plusieurs facteurs ralentissent son développement. En plus du fait que le traitement est limité à la surface, on peut citer les coûts d'achat et de maintenance qui restent relativement élevés. L'hétérogénéité du traitement est également un désavantage, notamment pour traiter des produits conditionnés dont les emballages sont constitués de plusieurs types de matériaux à

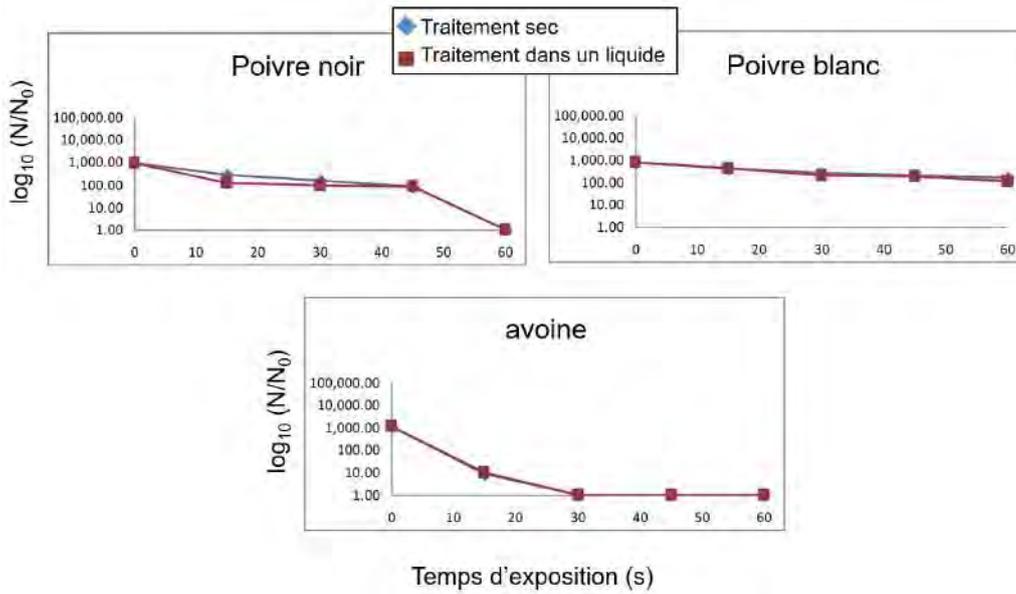


Figure 1.9 – Effet du chauffage par micro-ondes sur la survie bactérienne des spores thermophiles de trois épices. Conditions de traitement identiques [2,45 GHz, 900 W, 11 g de la poudre d'épice : traitée sèche (courbes bleues), ou dans du PBS (courbes rouges)] [7].

permittivités différentes [41]. Cette hétérogénéité est essentiellement due à la différence avérée des profondeurs de pénétration qui varient selon les propriétés du produit.

1.4.3 Chauffage ohmique

Le chauffage ohmique utilise les propriétés conductrices des produits liquides ou solides pour convertir l'énergie électrique en température. La vitesse de chauffage est directement contrôlée par le courant injecté et la conductivité électrique du produit. Cette technologie rencontre un intérêt particulier dans le traitement des substances liquides. Toutefois, son application pour le traitement des produits solides rencontre encore quelques difficultés techniques et relève encore du domaine de la recherche [42]. Le procédé de traitement par chauffage ohmique est bel et bien thermique, toutefois, quelques rapports notent la présence d'autres mécanismes telle que l'électroporation provoquée par le champ électrique [43–45]. Il existe peu d'études traitant de la décontamination par ce type de procédés [8], par contre, plusieurs travaux sur la cuisson des viandes par le chauffage ohmique ont été publiés.

Sur la figure (1.10) [8] sont montrés deux exemples de traitements effectués sur des spores de *A. acidoterrestris* (DSM 3922) inoculées dans des échantillons de jus d'orange commercial. Les auteurs ont comparé les effets du chauffage conventionnel (échantillons émergés dans un bain d'eau chauffée à trois températures : 70, 80 et 90°C) et du chauffage ohmique sur la survie bactérienne de la souche étudiée. Les résultats de leur étude

montrent que le chauffage ohmique est plus efficace que le chauffage conventionnel. Le taux d'inactivation obtenu au bout de 20 min de chauffage ohmique à 90°C est suffisant pour obtenir 5 \log_{10} de réduction. En revanche, des durées plus longues (35 min) de chauffage conventionnel à la même température n'ont permis que 3,5 \log_{10} de réduction.

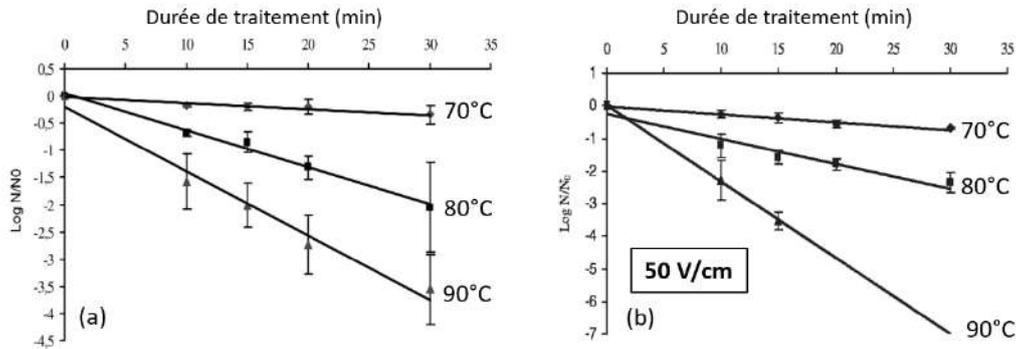


Figure 1.10 – Comparaison des effets du chauffage conventionnel (a) et du chauffage ohmique (b) sur la survie bactérienne des spores *A. acidoterrestris* (DSM 3922) à différentes températures [8]. Les tests ont été effectués sur des échantillons de jus d'orange ($pH = 3,637$).

Malgré l'efficacité biocide des procédés de chauffage ohmique, leur coût d'installation et de maintenance reste relativement élevé par rapport aux procédés de chauffage conventionnels [45]. De plus, l'efficacité de ce procédé s'est révélée limitée en présence de matières grasses présentant de faibles conductivités électriques à cause de la faible teneur en eau des graisses [46]. Dans une telle situation, les zones grasses ne sont pas suffisamment chauffées pour détruire les microorganismes qui s'y trouvent [47].

1.5 Les traitements athermiques

Les méthodes athermiques sont de plus en plus recherchées dans le domaine agroalimentaire pour l'intérêt qu'elles présentent sur le plan de l'efficacité et de la rapidité de traitement. Ces techniques sont capables de détruire des microorganismes pathogènes sans pour autant altérer les emballages et les qualités organoleptiques des produits.

1.5.1 La lumière pulsée

Cette technique utilise des flashes de lumière très intenses de période allant de 1 à 20 pulses/s [48]. L'intensité du flux lumineux peut parfois être $2 \cdot 10^4$ fois plus grande que le spectre solaire ressenti à la surface de la Terre [49]. En agroalimentaire, des combinaisons de plusieurs longueurs d'onde, à des proportions inégales, sont généralement utilisés : UVC : 8% ; UVB : 13% ; visible : 49% ; IR : 30%. L'effet biocide de la lumière pulsée LM est dû à la conjugaison de plusieurs facteurs parmi lesquels : les UV, la durée de

l'impulsion et la puissance des flashes [49].

Les rayonnements pulsés agissent de plusieurs façons différentes sur les cellules des microorganismes. Les effets photochimiques dus aux UV provoquent des modifications au niveau de certaines liaisons de l'ADN et perturbent le fonctionnement normal de l'ADN-polymérase [50]. Les IR peuvent provoquer des effets photothermiques se traduisant par une augmentation brutale et importante de la température à la surface de la cible, entraînant la destruction de la cellule [51].

Sur la figure (1.11) [9] sont montrées les courbes de survie de trois souches de la spore de *B. subtilis* (1A1, *uvrA* et *recA*) exposées à la lumière pulsée (280-1100 nm), aux radiations UVC (253,7 nm) et à la chaleur humide (90°C). A de faibles doses (inférieures à 0,5), ces courbes ne montrent pas de différences significatives entre les échantillons traités par la lumière pulsée et ceux exposés aux UVC. Cependant, à des doses plus élevées (supérieures à 0,5), les trois souches étudiées présentent des formes de résistance très différentes. En effet, la souche *recA* semble être la moins sensible aux UVC (taux d'inactivation très proches entre les traitements à la lumière pulsée et les traitements UVC). Par contre, la souche 1A1 s'est révélée être la plus sensible des trois souches, avec 2 \log_{10} de réduction de plus par rapport aux traitements effectués à la LP (pour une même dose de rayonnement). Les trois souches étudiées présentent des résistances thermiques très proches, avec des temps de destruction thermique à 90°C se situant entre 34 et 43 min. De manière générale, l'efficacité biocide de la lumière pulsée est largement supérieure à celle du traitement à la chaleur humide.

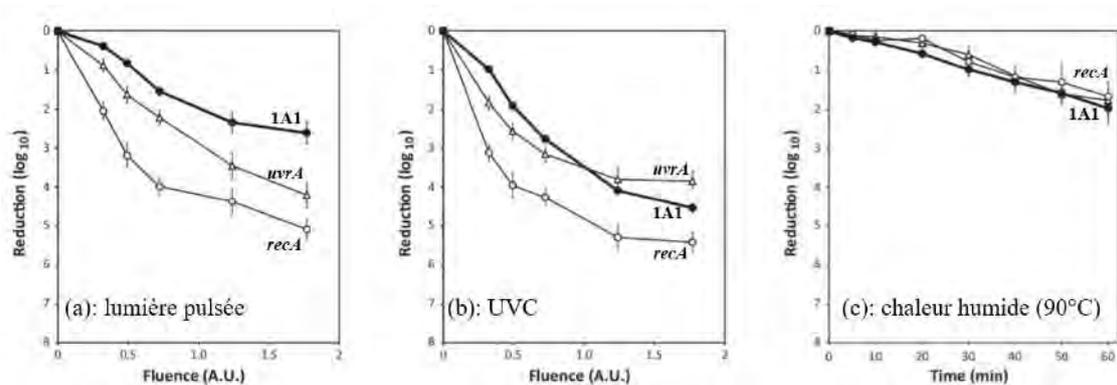


Figure 1.11 – Influence de la lumière pulsée (a), des radiations UVC (b) et de la chaleur humide à 90°C (c) sur la survie bactérienne de trois souches de *B. subtilis* (1A1, *uvrA* et *recA*) [9].

1.5.2 La haute pression hydrostatique

Cette technique consiste à appliquer, sur le produit, une haute pression identique dans toutes les directions de l'espace. Elle est généralement appliquée sur des produits

alimentaires pré-emballés dans le but de réduire leur charge bactérienne et d'éviter leur recontamination à la fin du processus. La pression de travail varie selon l'application et le niveau de décontamination désirés. Typiquement, pour le traitement des viandes, des pressions de l'ordre de 400 à 700 MPa sont généralement utilisées [52]. La haute pression induit des modifications dans la membrane plasmique de la plupart des microorganismes. Ces modifications se traduisent par la dénaturation des protéines de synthèse et l'inhibition des mécanismes génétiques de la cellule [53].

Cette méthode est capable d'aboutir à des taux d'inactivation pouvant atteindre 6-7 \log_{10} CFU/g sur les cellules végétatives soumises à des pressions entre 138 et 483 MPa [54]. Cependant, en présence de spores, des pressions plus élevées (entre 500 et 1200 MPa) sont nécessaires pour obtenir les taux d'inactivation souhaités. Il se trouve qu'à de telles pressions, de fortes modifications de la texture des aliments, de leur couleur et de leurs propriétés physico-chimiques ont été observées. De plus, Hendrickx *et al.* [55] ont rapporté que des pressions supérieures à 300 MPa occasionnent des dénaturations irréversibles au niveau des protéines.

Moerman *et al.* [56] ont étudié l'effet de la haute pression hydrostatique (400 MPa / 30 min) et de la température de traitement (20°C et 50°C) sur des bactéries végétatives et des spores identifiées sur de la viande de porc. Leurs résultats montrent que les traitements à 20°C ont très peu d'effet sur la plupart des spores et des bactéries végétatives étudiées. Par exemple, des taux d'inactivation de 1 \log_{10} et de 2 \log_{10} ont été respectivement obtenus pour les spores de *B. subtilis* et la bactérie de *E. coli*. L'augmentation de la température (50°C) a révélé de nettes améliorations dans l'efficacité biocide du procédé sur toutes les bactéries étudiées. Des taux d'inactivation supérieurs à 4 \log_{10} ont été mentionnés sur les échantillons de *B. subtilis* ainsi que ceux contenant des *E. coli*.

1.5.3 Champ électrique pulsé

L'application d'un champ électrique extérieur sur une cellule vivante crée une différence de potentiel de part et d'autre de sa membrane. Si la valeur du champ électrique est suffisante, le potentiel transmembranaire naturel est modifié, engendrant des phénomènes de répulsion entre les molécules chargées au sein de la cellule. Ces répulsions génèrent des déformations au niveau de la membrane cellulaire qui se traduisent par l'apparition de pores facilitant la perméabilisation de la cellule [57]. Typiquement, un champ électrique de 10 kV/cm, d'une période de quelques nanosecondes, crée un potentiel transmembranaire de l'ordre de 1 V [58].

L'efficacité de cette méthode dépend de la nature du microorganisme et ses caractéristiques telles que son pH intercellulaire et sa taille (plus la cellule est grande, plus sa sensibilité à l'effet du champ électrique est grande). Cette technique est souvent utilisée dans le

domaine agroalimentaire pour inactiver certaines enzymes dans le but de retarder les processus métaboliques responsables de la péremption des produits [59].

L'application du champ électrique pulsé est souvent associée à d'autres méthodes pour améliorer son efficacité biocide sur certaines souches bactériennes.

Dans l'exemple de la figure (1.12) [10] est montré l'effet conjugué du champ électrique pulsé et de la température sur des spores de *B. subtilis* inoculées dans du lait écrémé. Les résultats de cette étude montrent clairement que l'augmentation de l'intensité du champ électrique et de la température contribue à l'amélioration du pouvoir biocide de la méthode.

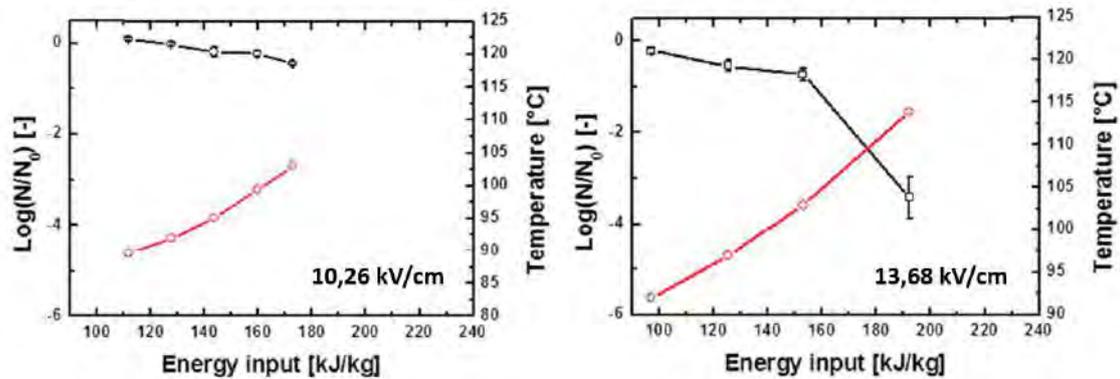


Figure 1.12 – Effets conjugués du champ électrique pulsé et de la température sur la survie bactérienne des spores de *B. subtilis* [10].

1.6 Avantages et inconvénients des méthodes de décontamination actuelles

Les avantages et les inconvénients associés à chacune des méthodes exposées dans les paragraphes précédents sont résumés dans le tableau suivant :

Méthode	Avantages	Inconvénients
Radiations infrarouges [60]	<ul style="list-style-type: none"> - Rapidité de montée en température - Large panel d'applications - Possibilité de traiter dans l'emballage 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible taux de pénétration - Températures élevées - Inadaptée à des produits thermosensibles
Micro-ondes [61]	<ul style="list-style-type: none"> - Large panel d'applications - Potentiel biocide élevé sur la surface - Faible temps de traitement 	<ul style="list-style-type: none"> - Coûts (achat et maintenance) élevés - Hétérogénéité des traitements - Faible rendement énergétique
Chauffage ohmique [42]	<ul style="list-style-type: none"> - Rapidité de chauffage dans les liquides - Epaisseur de traitement élevée 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût d'installation et de maintenance élevés - Usure rapide des électrodes
Lumière pulsée [48]	<ul style="list-style-type: none"> - Traitement athermique - Traitement rapide 	<ul style="list-style-type: none"> - Problème de l'effet d'ombrage
Haute pression [62]	<ul style="list-style-type: none"> - Peu ou pas de résidus chimiques ou toxiques - Pasteurisation à basse température - Utilisable sur des composés thermosensibles - Technologie relativement maîtrisée 	<ul style="list-style-type: none"> - Peu efficace sur des substrats absorbant les rayonnements UV
Champ électrique pulsé [46]	<ul style="list-style-type: none"> - Traitement à faible température - Rapidité de traitement 	<ul style="list-style-type: none"> - Limitée à des produits compressibles à forte résistance mécanique - Altération des propriétés physico-chimiques
		<ul style="list-style-type: none"> - Peu efficace sur les spores - Inadaptée aux produits à faible conductivité électrique - Peu efficace sur les produits hétérogènes

Tableau 1.1 – Avantages et inconvénients de quelques méthodes de décontamination utilisées dans le domaine agroalimentaire.

Chapitre 2

Banc de test et outils de diagnostic

2.1 Introduction

Dans la partie précédente nous avons rappelé quelques principes théoriques régissant le fonctionnement des plasmas micro-onde. Nous avons passé en revue certaines caractéristiques de sources fonctionnant à très basse pression (sources RCE) et à pression intermédiaire (sources collisionnelles). La diversité de ses sources offre la possibilité de leur utilisation dans des environnements variables selon l'application visée. Des configurations multi-sources ont été également présentées. Ces dernières offrent l'avantage de pouvoir obtenir des plasmas de grandes dimensions permettant de réaliser des traitements en surface et en volumes. Dans cette partie, la source plasma micro-onde ainsi que les outils et les méthodes de diagnostic utilisés dans ce travail seront présentés plus en détails.

2.2 Le banc de test

Cette section est dédiée à la présentation de la source plasma (*Sairem Hi-Wave*) et la chambre sous-vide utilisée dans ce travail. Dans un premier temps, nous présenterons plus en détails les différentes parties qui composent la source, son principe de fonctionnement et les aspects pratiques considérés dans sa mise en œuvre. Une attention particulière sera accordée à l'efficacité de transmission de la puissance micro-onde du générateur vers le plasma. Cette dernière est directement liée aux conditions opératoires telles que la pression et indirectement à la densité du plasma. Dans ce contexte, l'influence de la puissance du générateur et de la pression de travail sur la puissance réfléchie est présentée dans différents gaz afin de définir les meilleures conditions de fonctionnement de la source. A la fin de cette section, une description succincte de la chambre sous vide et du matériel de diagnostic est présentée.

2.2.1 Présentation de la source *Sairem Hi-Wave*

Comme il a été mentionné précédemment, les plasmas étudiés dans le cadre de cette thèse sont générés par une source micro-onde à structure coaxial fonctionnant dans une gamme de pression allant de 1 à quelques dizaines de Pascal. Cette source est alimentée par un générateur à état solide d'une puissance maximale de 200 W et d'une fréquence de 2,45 GHz. Le transfert de puissance du générateur vers la source est assuré par un câble coaxial de 50Ω , connecté axialement sur l'applicateur (source plasma) par l'intermédiaire d'un connecteur de type N. La ligne de transmission (câble coaxial) est connectée à l'âme centrale de l'applicateur à une distance de $\lambda/4$ du connecteur au moyen d'une tige métallique pourvue d'une terminaison à 90° [cf. Fig.(2.1)]. Le conducteur central est ensuite relié à la masse au niveau du connecteur N. L'interface entre la source plasma et la chambre sous vide joue une double fonction : assurer l'étanchéité entre les deux milieux et permettre une bonne transition de l'onde électromagnétique vers le gaz. Cette partie de l'applicateur est constituée d'une céramique (alumine) spécialement designée de

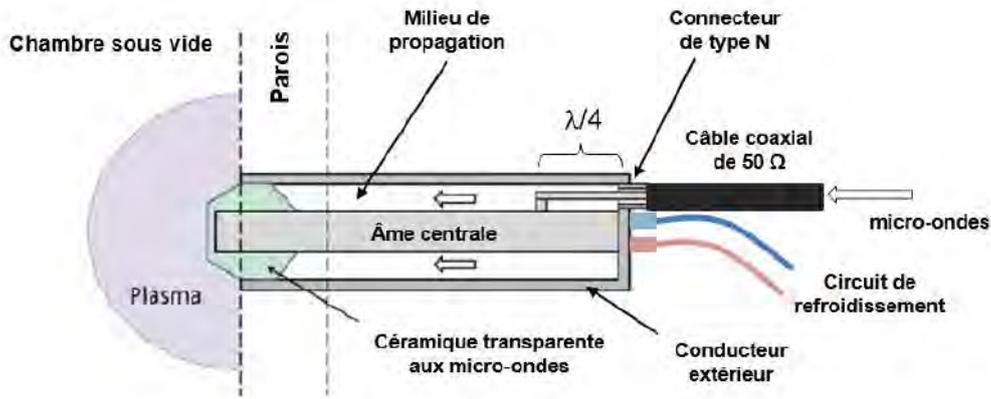


Figure 2.1 – Représentation schématique des différentes parties de la source Hi-Wave [5].

sorte à augmenter la zone de transition de l'onde électromagnétique de l'applicateur vers le gaz. Pour éviter l'échauffement de la source en présence du plasma, celle-ci est munie d'un circuit d'eau permettant un refroidissement permanent pendant son fonctionnement. Pour minimiser les puissances réfléchies, il est primordial de maintenir les éléments du circuit micro-onde (le câble coaxial, l'applicateur plasma et les différentes connexions) à la même impédance que le générateur (50Ω dans notre cas). Pour cela, les dimensions de la source (rayon intérieur du conducteur extérieur, rayon extérieur de l'âme centrale, la tige métallique et la jonction à 90°) sont optimisées pour assurer une transition à 50Ω entre le câble coaxial et l'applicateur plasma.

Quand l'onde électromagnétique arrive à l'interface entre la source et le volume du plasma, elle est atténuée. Selon la valeur de la permittivité du plasma (ϵ), elle est plus en moins absorbée sur une distance δ appelée épaisseur de pénétration. La permittivité du plasma dépend de la pulsation de l'onde excitatrice ω_0 , de la pulsation plasma ω_{pe} et de la fréquence des collisions ν . Les paramètres diélectriques de la permittivité (ϵ' et ϵ'') dépendent des rapports (ω_{pe}/ω_0) et (ν/ω_0), qui sont directement liés à la densité et à la température électronique. Lorsque la densité est supérieure à la densité critique n_c (pour laquelle $\omega_{pe} = \omega_0$), l'onde électromagnétique est très vite atténuée. Cette atténuation est de plus en plus importante à mesure que la densité augmente. Typiquement, pour une fréquence excitatrice de 2,45 GHz, la densité critique est de $7,4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Lorsque la densité électronique est de 10^{11} cm^{-3} , la pulsation plasma devient supérieure à ω_0 (égale à 2,83 GHz). Dans ces conditions ($\omega_{pe} > \omega_0$) la permittivité du plasma devient négative et l'épaisseur de pénétration décroît. A titre d'exemple δ passe de 1,22 cm pour $n_e = n_c$ à 1 mm pour $n_e = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ comme on peut le voir sur la Fig.(2.2).

Les explications précédentes impliquent que l'efficacité de couplage électromagnétique d'un applicateur micro-onde avec un plasma dépend de plusieurs paramètres qui sont directement (ou indirectement) liés à :

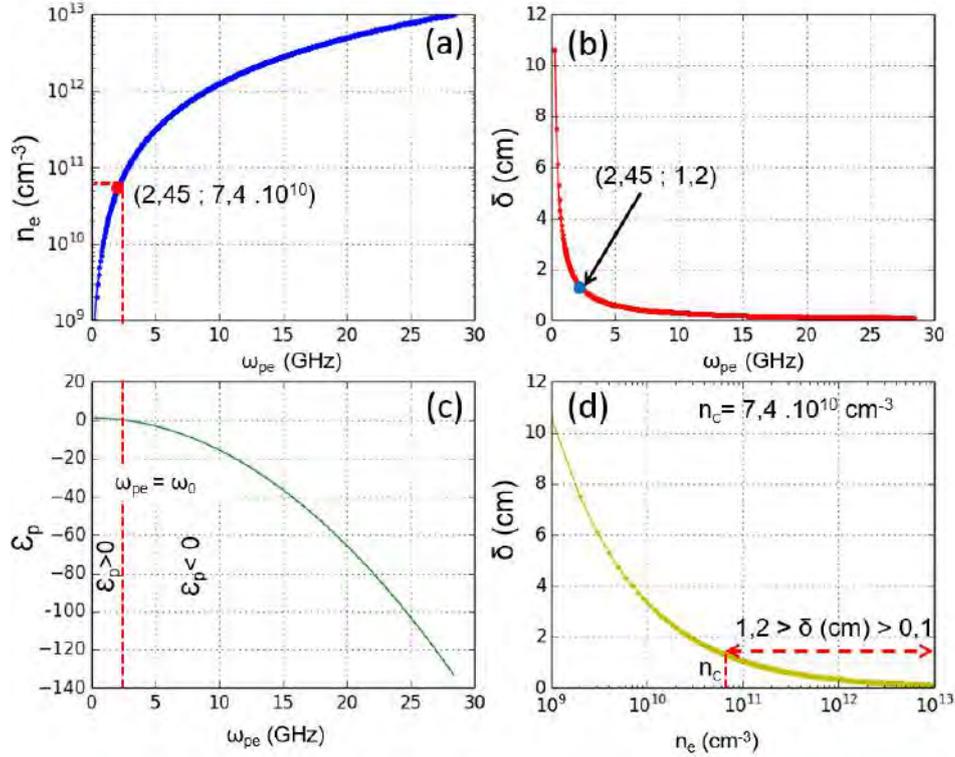


Figure 2.2 – Calculs théoriques de la densité électronique (a) et de la permittivité du plasma (c) en fonction de la pulsation plasma. Calcul de l'épaisseur de pénétration de l'onde EM en fonction de la pulsation plasma (b) et de la densité électronique (d).

- la pression et la nature du gaz précurseur du plasma ;
- la fréquence de l'onde excitatrice ;
- l'impédance du circuit micro-onde et du générateur.

Pour évaluer le rendement de la source Hi-Wave en termes de couplage électromagnétique, Latrassé *et al.* [5] ont mesuré la transmission de la puissance micro-onde depuis le générateur vers le plasma, pour différents gaz plasmagènes en fonction de la pression et de la puissance du générateur. Des exemples de résultats sont présentés sur la Fig.(2.3) où EPT représente l'efficacité de transmission de la puissance micro-onde du générateur vers le plasma ($EPT = 1 - (P_r/P_g)$). P_r représente la puissance réfléchie et P_g , la puissance fournie par le générateur.

De manière générale, on peut voir qu'à des basses puissances, la puissance micro-onde injectée dans la décharge est totalement absorbée par le plasma ($< 50 W$ pour l'argon et $< 80 W$ pour N_2 et O_2). L'augmentation de la puissance du générateur engendre une augmentation de la puissance réfléchie. Ce phénomène est de plus en plus visible à mesure que la pression augmente. Ceci est dû à l'augmentation de la densité électronique avec la pression qui engendre l'atténuation de l'onde incidente. La même explication

peut être donnée dans le cas de l'influence de la puissance : à basse puissance, la densité électronique reste modérée pour laisser pénétrer l'onde le plus loin possible dans le plasma. A plus haute puissance, la densité électronique dépasse la valeur critique et la réflexion devient importante. Il est à noter qu'à pression plus élevée, la puissance réfléchie est plus importante dans le plasma d'argon [Fig.(2.3)(a)] que dans les gaz moléculaires (O_2 ou N_2) comme montré sur la Fig.[2.3(b) et (c)]. Cette différence est due au fait que, dans les gaz monoatomiques, la densité électronique à la lisière de la céramique atteint très vite la densité critique. Dans ce cas, l'épaisseur de pénétration de l'onde EM dans le plasma est plus faible. Cette disparité entre les gaz monoatomiques et moléculaires engendre des variations dans la gamme de fonctionnement en pression de la source.

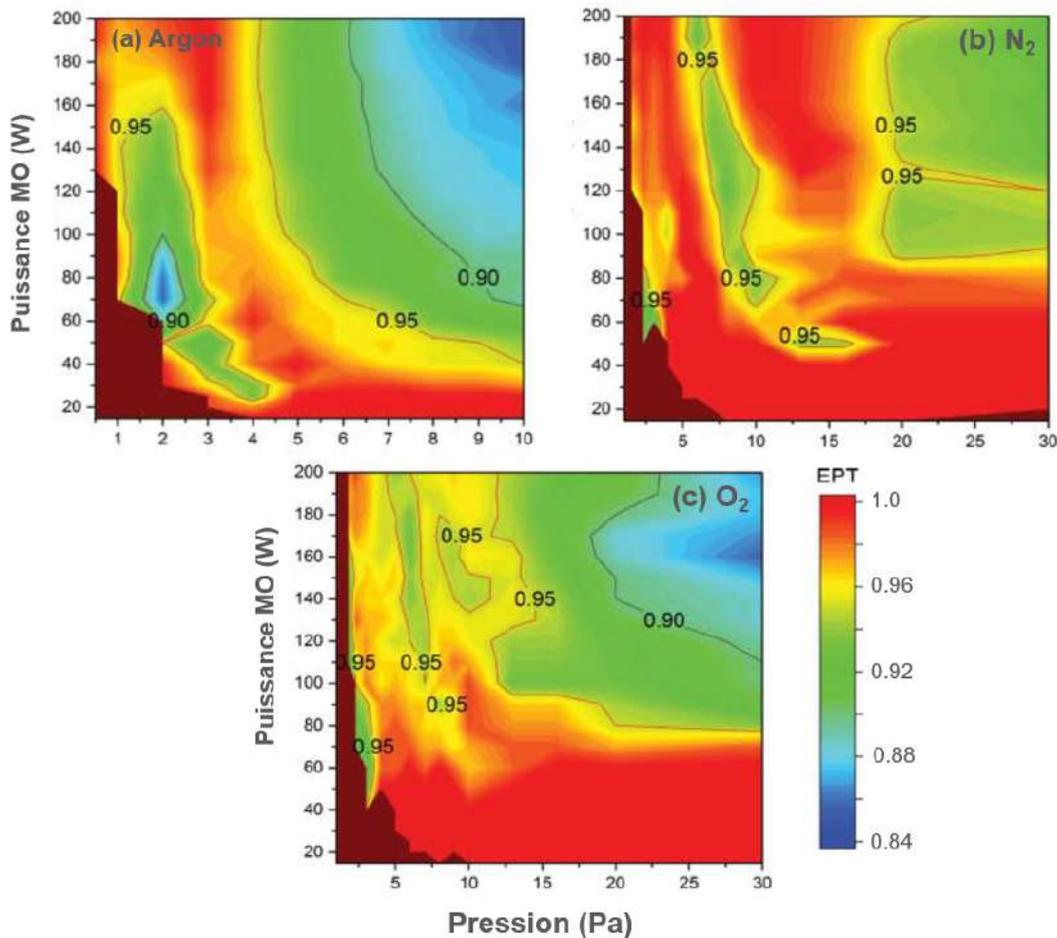


Figure 2.3 – Transmission de puissance du générateur vers le plasma pour différentes pressions et puissances MO dans le cas de l'argon (a), de l'azote (b) et de l'oxygène (c) [5].

Comme on peut le voir sur la figure (2.3), le maximum de la puissance réfléchie dans le cas de l'argon est obtenu à 10 Pa, tandis qu'il est au voisinage de 30 Pa dans les plasmas d'oxygène et d'azote.

Dans tous les cas, l'efficacité de transmission de la puissance MO vers le plasma reste

bonne (comprise entre 0,84 et 0,95) dans les conditions opératoires présentées à la Fig.(2.3). Dans ce travail, nous nous sommes limités à des puissances réfléchies n'excédant pas les 15 W.

2.2.2 La chambre basse pression

Les expériences réalisées tout au long de ce travail ont été effectuées dans une enceinte sous vide sous forme de sphère asymétrique pouvant contenir environ 40 litres de gaz (Fig.(2.4)). L'étude a été menée dans trois gaz différents : Ar, Ar+10%(O₂) et air synthétique. Le passage de la pression atmosphérique à la pression de travail est opéré par une pompe primaire de 214 l/min (*Agilent IDP-15 Dry Scrol Vacuum Pump*). Une pompe turbo moléculaire (*Agilent Twis Torr 84 FS*) est également utilisée pour permettre de descendre suffisamment en pression et chasser l'air résiduel de l'enceinte. Le réglage de la pression de l'enceinte est effectué par un débitmètre délivrant un débit maximal de 50 sccm (*Bronkhorst El-Flow*). La pression est mesurée à l'aide de deux jauges capacitives : *MKS Baratron* et *Agilent CGD-500* permettant de mesurer des pressions allant de 0,01 Pa jusqu'à 133 Pa. La source plasma est alimentée par un générateur de micro-ondes à état solide. Il fournit une puissance variable allant de 1 à 200 W. Les puissances incidente et réfléchiée sont directement affichées sur l'interface du générateur. Il est également possible de moduler la fréquence de l'onde excitatrice autour de 2,45 GHz avec une marge de $\pm 0,02$ GHz permettant une légère adaptation de la puissance réfléchiée. Les mesures par Spectroscopie d'Emission Optique (SEO) ont été réalisées à l'aide de deux spectromètres optiques : le premier est un *Avaspec-2048 Aventas* à double fibre équipé de deux réseaux de 600 traits/mm, permettant de couvrir une plage de mesure allant de 180 à 1100 nm avec une résolution de 0,35 nm. Le deuxième spectromètre (*HORIBA iHR 320*) est constitué de deux réseaux de 600 et 1200 traits/mm avec des résolutions respectives de 0,12 nm et de 0,05 nm.

Pour mesurer les paramètres du plasma tels que les densités et les températures électroniques, une sonde de Langmuir à double pointe a été employée. Cette sonde est équipée d'un moteur pas-à-pas permettant des mesures spatiales sur une longueur de 300 mm avec un pas de mesure réglable de 1 à 300 mm. Les mesures de température sont effectuées à l'aide d'un thermocouple de *type K* muni d'un circuit de compensation de la soudure froide. Les signaux analogiques provenant du thermocouple sont traités par une carte d'acquisition (*NI 6009*) qui fait office d'interface analogique-numérique. Les données mesurées sont ensuite visualisées et enregistrées grâce à un programme Labview. Les outils et les méthodes de diagnostic utilisés dans ce travail seront présentés en détail dans la prochaine section.

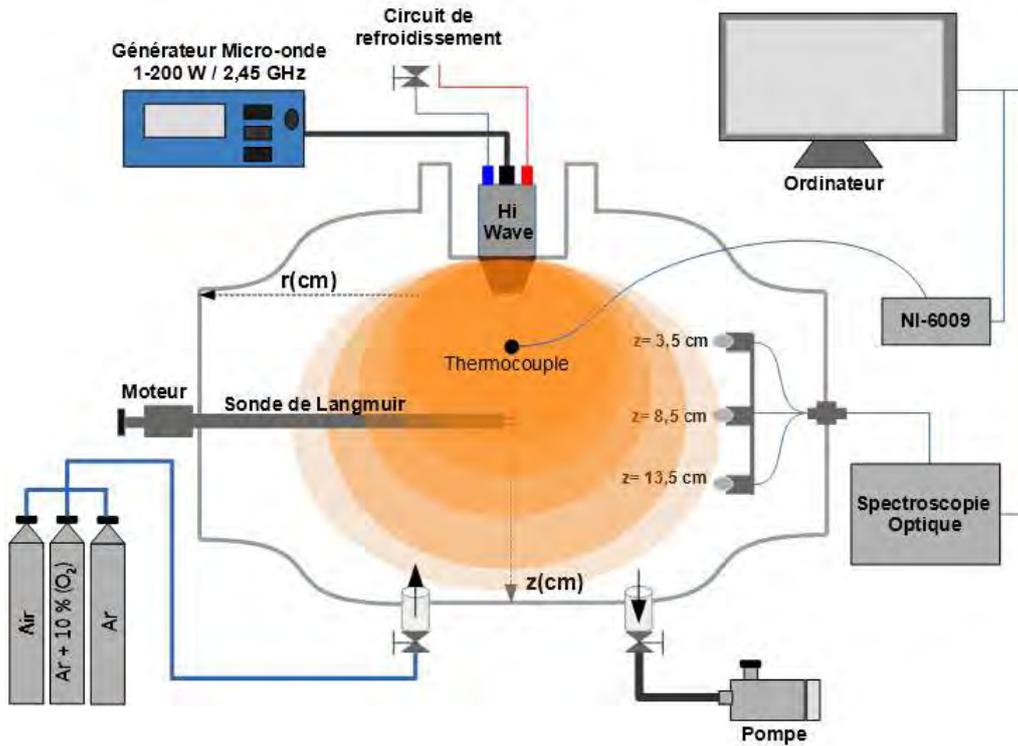


Figure 2.4 – Schéma représentatif du dispositif expérimental utilisé dans ce travail.

2.3 Les outils de diagnostic

La caractérisation d'un plasma consiste à déterminer, en utilisant des techniques de diagnostic appropriées, ses paramètres fondamentaux tels que la densité électronique, la température électronique, la température rotationnelle et/ou vibrationnelle, les fonctions de distribution en énergie des électrons et des ions. Il existe plusieurs outils de caractérisation qui sont pour l'essentiel électriques ou optiques. Pour caractériser nos plasmas, des mesures de sonde de Langmuir, de spectroscopie d'émission optique et des mesures de température par thermocouple ont été effectuées. Concernant les méthodes de diagnostics, deux techniques principales ont été développées :

- le Tracé de Boltzmann Modifié (TBM) pour déterminer la température électronique en exploitant les spectres d'émission optique ;
- la méthode calorimétrique permettant le calcul du flux d'énergie arrivant à la surface d'un substrat en verre pendant son exposition au plasma.

Le principe repose sur l'exploitation de la variation temporelle de la température d'un substrat exposé au plasma pendant les phases de chauffage et de refroidissement de celui-ci. En combinant ces deux méthodes, une formule de calcul de la densité électronique est définie. Cette formule permet de s'affranchir de la sonde de Langmuir dans la

détermination de la densité électronique. Nous verrons plus en détail les hypothèses simplificatrices et les conditions de validité de ces méthodes.

2.3.1 La sonde de Langmuir

2.3.1.1 Principe

L'introduction d'un objet conducteur dans un plasma crée une perturbation dans la distribution des charges et donc dans le champ électrique local entourant cet objet. Dans un premier temps, les électrons les plus proches de la paroi de l'objet (plus mobiles que les autres espèces) seront attirés à sa surface. À mesure que les charges négatives s'accumulent, l'objet finira par se charger négativement alors que dans son entourage, les ions positifs, plus lourds, créent une charge positive. Il se crée alors un champ électrique entre l'objet et le plasma donnant naissance à une gaine électrostatique qui va constituer une barrière de potentiel pour les électrons. Dans ces conditions, si l'objet conducteur n'est relié à aucun circuit électrique extérieur, il se mettra naturellement à un certain potentiel appelé "*Potentiel flottant* : V_f " équilibrant ainsi les flux électronique et ionique à la surface. Si au contraire, l'objet est relié à une source de tension variable par exemple, on enregistrera un passage de courant dans le circuit. Selon que la tension imposée par la source est positive ou négative, on attire plus en moins des populations d'électrons ou d'ions. La sonde de Langmuir est un objet conducteur plongé dans le plasma, auquel on applique une tension variable pour recueillir un courant. Le courant I_s recueilli sera donc variable et dépend du potentiel appliqué à la sonde V_s , rapporté au potentiel plasma V_p . La sonde enregistre la somme de deux courants : électronique et ionique ($I_s = |I_e| - I_i$). Si l'on trace le courant recueilli en fonction de la tension V_s , on obtient une caractéristique courant-tension présentée sur la Fig.(2.5), Sur cette caractéristique, on peut distinguer trois zones principales :

- Zone I ($V_s \ll 0$) : quand un potentiel très négatif est appliqué à la sonde, celle-ci attire les ions positifs et repousse les électrons. Il se forme alors autour la sonde une gaine ionique qui est une zone sombre caractérisée par l'absence de processus d'excitation électronique. Dans ce cas le courant recueilli est purement ionique.

- Zone III ($V_s > V_p$) : contrairement au premier cas, lorsqu'on applique une tension très positive, la sonde attire les électrons et repousse les ions positifs. Il se forme alors une gaine électronique donnant lieu à une zone très lumineuse à forte activité radiative. Le courant recueilli dans ce cas est purement électronique.

- Zone II ($V_f < V_s < V_p$) : dans cette zone intermédiaire, la caractéristique de la sonde prend une allure exponentielle. Pour des valeurs de tension proches du potentiel flottant, la sonde attire préférentiellement les ions positifs et retarde les électrons. Quand

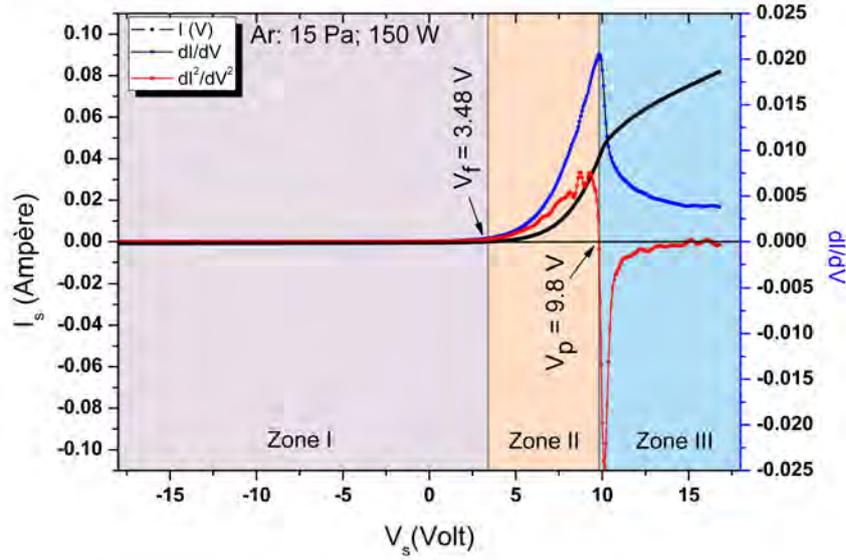


Figure 2.5 – Exemple d’une caractéristique courant-tension enregistrée par la sonde de Langmuir dans un plasma d’argon à 15 Pa, 150 W, et illustration des méthodes de détermination du potentiel plasma et du potentiel flottant.

V_s commence à être suffisamment grand par rapport à V_f , la sonde attire surtout les électrons et repousse les ions positifs les moins énergétiques. Dans ce cas, seuls les ions positifs ayant une énergie suffisante franchiront la barrière de potentiel créée par la gaine. Cette sélection en énergie des ions positifs est contrôlée par le critère de Böhm qui s’énonce comme suit : pour que les ions positifs franchissent le potentiel de la gaine, il faut que leur vitesse moyenne u_{moy} à la lisière de celle-ci soit au moins égale à la vitesse acoustique :

$$u_{moy} = \sqrt{\frac{k_B T_e}{M_i}} \quad (2.1)$$

où k_B représente la constante de Boltzmann, T_e la température électronique et M_i la masse de l’ion considéré.

Lorsque le potentiel appliqué à la sonde V_s est égal au potentiel plasma (potentiel formé par l’ensemble des espèces du plasma), il n’y aura plus de gaine autour de la sonde. Dans ce cas, on dit que la sonde est portée au potentiel plasma V_p qui est aussi l’origine des potentiels pour les électrons et les ions. Ce potentiel correspond à la valeur de V_s pour laquelle la première dérivée du courant I_s par rapport à la tension V_s est maximale, ou à la valeur de V_s correspondant au passage par zéro de la deuxième dérivée du courant I_s (voir Fig.(2.5)). Lorsqu’aucun courant ne circule dans la sonde ($I_s = 0$), il y a égalité entre les courants ionique et électronique. Le potentiel enregistré dans ce cas est

appelé « potentiel flottant » V_f : c'est le potentiel que prendrait un diélectrique ou un conducteur électriquement isolé introduit dans le plasma. Les paramètres V_f et V_p peuvent être déterminés à partir de la caractéristique $I(V)$ comme suit :

$$V_f = V_s(I_s = 0) \quad (2.2)$$

$$V_p = V_s\left(\max\left(\frac{dI_s}{dV_s}\right)\right) = V_s\left(\frac{d^2I_s}{dV_s^2} = 0\right) \quad (2.3)$$

L'utilisation de la théorie classique des sondes électrostatiques requiert un certain nombre d'hypothèses énoncées par Laframboise [63] :

- les collisions dans la gaine sont négligeables ;
- il n'y a pas d'émission secondaire sur la sonde ;
- le plasma est stationnaire et équipotentiel, et les fonctions de distribution sont maxwelliennes ;
- toutes les particules chargées arrivant à la surface de la sonde sont captées et neutralisées.

Il convient de signaler que l'ensemble de ces hypothèses n'est pas toujours vérifié dans les plasmas de laboratoire. En effet, l'interaction du plasma avec des substrats réactifs provoque des changements dans la distribution en énergie des espèces présentes dans la décharge. De ce fait, la condition d'une distribution Maxwellienne peut se trouver mise à mal (ceci sera discuté plus loin). De plus, des gaines collisionnelles peuvent se mettre en place, notamment dans des conditions de pression relativement élevées [64].

2.3.1.2 La sonde Impedans ALP SystemTM

La sonde utilisée dans ce travail est fabriquée par le constructeur irlandais *Impedans*. Elle est constituée de deux pointes cylindriques en tungstène montées sur deux cylindres conducteurs, eux-mêmes recouverts de 10 μm de céramique. Cette dernière assure l'isolation thermique et électrique entre les cylindres et isole ces derniers du plasma. Les pointes de 10 mm de longueur et de 195 μm de rayon sont logées dans les deux cylindres conducteurs qui assurent la liaison électrique entre la partie active du dispositif (les pointes exposées au plasma) et le filtre RF monté à l'autre extrémité de la sonde. L'ensemble constitué de la sonde et du bloc de filtrage RF est monté sur un rail métallique muni d'un moteur pas-à-pas permettant des mesures spatiales sur une longueur de 300 mm. Le dispositif est relié à une unité de contrôle (*ALP System*) permettant d'envoyer les signaux de tension sur la sonde et de mesurer le courant collecté par celle-ci. Le pilotage du système est effectué *via* une interface logicielle permettant de régler les paramètres de

la mesure et d'en visualiser les résultats.

Une des pointes constituant la sonde est utilisée pour recueillir les courants électronique et ionique provenant du plasma, quant à la deuxième, elle est utilisée comme référence de potentiel. La tension de polarisation de la sonde est une rampe de tension dont les valeurs maximale et minimale sont réglables de -150 à 150 V avec un pas de mesure de 0,01 V. Le logiciel offre la possibilité de choisir un mode de balayage optimisé dans lequel le système détermine la tension optimale à appliquer à la sonde en faisant un pré-balayage de quelques millisecondes. Lors de ce pré-balayage, le système mesure le courant ionique en appliquant un potentiel de -150 V (prédéfini par le constructeur), puis il opère un balayage automatique pour déterminer la valeur optimale de la rampe de tension. Selon l'intensité du courant collecté (qui dépend des conditions du plasma), le système définit automatiquement le calibre de courant optimum à utiliser. Toutefois, l'opérateur peut définir le calibre manuellement en choisissant entre les trois valeurs disponibles (0,15 ; 1,25 et 150 mA).

La sonde Impedans ALP SystemTM et les différents éléments du dispositif de mesure sont représentés sur la Fig.(2.6).

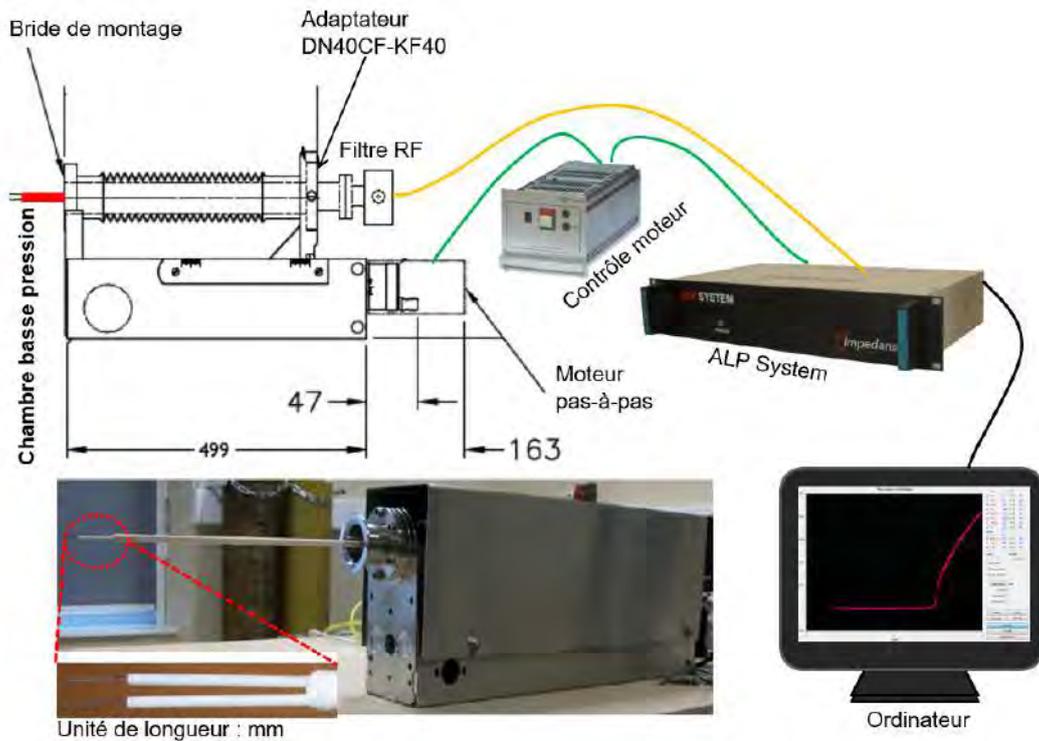


Figure 2.6 – Dispositif de mesure par sonde de Langmuir.

La présence de bruits dans le plasma, dus aux champs électriques à très hautes fréquences, engendre des erreurs importantes dans la mesure de la caractéristique $I(V)$. Ceci conduit à de fortes incertitudes dans le calcul des paramètres du plasma, particulièrement dans la détermination de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) qui fait intervenir la deuxième dérivée de $I(V)$ [65]. Pour pallier à ce problème, des circuits de compensation RF à fortes inductances sont généralement ajoutés au plus près de la sonde pour compenser les fluctuations du potentiel de la gaine. Le but étant d'augmenter l'impédance entre la sonde et la masse afin de minimiser les chutes tension dans la gaine. Comme l'impédance de cette dernière est souvent plus grande que celle de la sonde, une électrode de compensation est nécessaire pour réduire l'impédance de la gaine. En général, l'électrode de compensation est placée autour de l'arbre de la sonde et couplée à la tige de mesure par l'intermédiaire d'une capacité de quelques nanofarads [66]. Sachant que l'électrode de compensation est exposée au plasma, sa mise en place nécessite l'ajout d'un système de refroidissement pour les inductances de compensation. Ceci apporte une contrainte supplémentaire au dispositif. Dans le système ALP utilisé dans ce travail, l'arbre de la sonde (constitué d'un tube en acier inoxydable recouvert d'une céramique de 10 μm d'épaisseur) est utilisé comme électrode de compensation. La présence de la couche de céramique permet d'éviter l'échauffement du tube et d'augmenter la surface de l'électrode de compensation sans perturber le plasma (revêtement isolant). Ceci permet également d'éloigner le circuit de compensation par rapport aux tiges de mesure et ainsi d'éviter les encombrements liés au circuit électronique de compensation (voir position du filtre sur la Fig.(2.6)). L'impédance totale du filtre RF utilisé dans le système est optimisée pour une gamme de fréquence allant de 1 à 100 MHz permettant une compensation à large bande.

2.3.1.3 Exploitation de la caractéristique $I(V)$ de la sonde

Comme il a été évoqué dans la section précédente, une bonne exploitation de la caractéristique courant-tension de la sonde permet de déterminer certaines grandeurs du plasma (le potentiel plasma, le potentiel flottant, la température et la densité électroniques, la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE)...). Dans cette partie, nous allons exposer les différentes méthodes utilisées par le logiciel ALP pour extraire ces grandeurs depuis la caractéristique $I(V)$.

2.3.1.3.1 Détermination de la température électronique

Dans les plasmas froids hors de l'équilibre thermodynamique PFHET, les électrons, du fait de leur faible masse, sont beaucoup plus mobiles que les espèces lourdes. Ces différences de mobilités, et donc de vitesses dans le champ électrique, met les électrons au centre des études concernant les plasmas. Pour quantifier cette caractéristique des

électrons, nous pouvons définir une grandeur moyenne appelée T_e , qui représente l'image de l'énergie cinétique moyenne de tous les électrons du plasma. Cette représentation permet de simplifier l'étude en désignant l'ensemble des électrons par une seule température. Toutefois, ceci ne sous-entend pas que toutes les populations électroniques sont à la même température. Au contraire, les électrons du plasma ont des énergies différentes et ils participent au processus d'excitation, de désexcitation ou d'ionisation des particules du gaz.

Pour déterminer T_e , le logiciel APL system utilise trois données issues de la courbe $I(V)$: le potentiel plasma V_p calculé par l'Eq.(2.3), le courant de la sonde au potentiel plasma $I_s(V_p)$ et l'intégrale du courant électronique entre V_f et V_p (qui n'est rien d'autre que le courant total I_s auquel on soustrait le courant ionique). Le calcul s'effectue par la formule suivante :

$$\frac{1}{k_B T_e} = \frac{I(V_p)}{\int_{V_f}^{V_p} I_e(V) dV} \quad (2.4)$$

où $k_B T_e$ est la température électronique en électronvolt (eV).

A la fin de chaque mesure, le logiciel affiche deux valeurs pour la température électronique. La première valeur est calculée en utilisant l'équation (2.4), et la seconde est déduite de la FDEE. Quand cette dernière est maxwellienne, la température électronique déduite est la même que la température calculée par l'équation (2.4). Si au contraire, la FDEE obéit à un autre type de distribution, on en déduit la *température effective*, T_{eff} . Le calcul de cette dernière est opéré par la relation suivante :

$$k_B T_{eff} = \frac{2}{3} \int_0^\varepsilon \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{3} \langle \varepsilon \rangle \quad (2.5)$$

où $\varepsilon = e(V_p - V_s)$ est l'énergie cinétique des électrons collectés par la sonde en eV, $f(\varepsilon)$ la fonction de distribution en énergie des électrons et $\langle \varepsilon \rangle$ l'énergie cinétique moyenne des électrons.

2.3.1.3.2 Détermination de la densité électronique

La densité électronique n_e d'un plasma représente le nombre d'électrons par unité de volume de celui-ci. Dans les plasmas faiblement ionisés où les collisions électrons-neutres sont dominantes, on peut trouver entre 10^6 et 10^{12} électrons dans 1 cm^3 de volume. Les températures électroniques dans ce cas peuvent varier entre 1 et 10 eV. La densité des électrons dans un plasma est fortement liée à leur température. De manière générale, quand la température électronique est plus élevée, les processus d'ionisation sont importants. Davantage d'électrons sont alors produits dans la décharge. Toutefois, ceci dépend également de la pression du gaz et de la puissance d'entretien de la décharge. A haute

pression ou à pression intermédiaire, les collisions sont plus nombreuses et les électrons perdent rapidement de leur énergie. Pour entretenir le plasma dans ces conditions, il faut apporter plus de puissance à la décharge dans le but d'augmenter l'efficacité des collisions. Notons qu'à plus haute pression, l'ionisation directe est limitée par l'apparition des processus d'ionisation en plusieurs étapes et des collisions à plusieurs corps. Ces deux derniers phénomènes contribuent à limiter la température des électrons et à augmenter celles des autres espèces.

De la même manière que la température électronique, la densité électronique mesurée par la sonde de Langmuir est déterminée par deux méthodes. La première (Eq.(2.6)) consiste à utiliser le courant collecté par la sonde au potentiel plasma et la température électronique déterminée par l'Eq.(2.4). La seconde (Eq.(2.7)) utilise la fonction de distribution en énergie des électrons exprimée par la formule de Druyvesteyn $D(\varepsilon)$ [voir Eq.(2.10)] que nous allons détailler dans la suite de cette section :

$$n_e = \frac{I(V_p)}{A_p} \sqrt{\frac{2\pi m_e}{e^2 k_B T_e}} \quad (2.6)$$

$$n_{e(EEDF)} = \int_0^{\varepsilon_{max}} f_d(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.7)$$

où A_p , m_e et e représentent respectivement, l'aire de la sonde collectrice, la masse de l'électron et la charge élémentaire de celui-ci.

2.3.1.3.3 Calcul de la fonction de distribution en énergie des électrons

Comme il a été mentionné précédemment, les particules d'un plasma ont des comportements différents selon leur masse, qui définit en grande partie leur vitesse de déplacement dans la décharge. Les vitesses sont distribuées suivant une loi de probabilité appelée "*la fonction de distribution des vitesses*" qui tient compte des variations spatiales et temporelles des populations de l'espèce considérée (on s'intéresse généralement aux électrons et aux ions). Pour simplifier l'étude, ces vitesses peuvent être moyennées à l'aide de la fonction de distribution. Si le plasma se trouve à l'équilibre thermodynamique et obéit à la condition de l'isotropie, c'est à dire que la différence de potentiel sur le libre parcours moyen de l'électron est supérieure à son énergie cinétique (autrement dit, l'électron a la possibilité de regagner de l'énergie entre deux collisions consécutives), alors dans ce cas, les vitesses sont liées aux énergies cinétiques. On peut donc décrire la distribution en énergie des électrons dans le cas d'un plasma Maxwellien par la formule suivante :

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{(k_B T_e)^{(3/2)}} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T_e}\right) \quad (2.8)$$

Toutefois, la condition de l'équilibre thermodynamique n'est pas toujours vérifiée. Autrement dit, d'autres formes de fonction de distribution peuvent se mettre en place dans le plasma, notamment quand l'énergie des électrons est très élevée par rapport à celles des ions et des neutres (cas des plasmas hors équilibre). Une des distributions les plus rencontrées dans ces conditions est décrite par Druyvesteyn [67], qui assimile les collisions entre les électrons et les neutres (supposés stationnaires dans le champ électrique) à des collisions inélastiques de type sphère dure et suppose un plasma isotrope. Dans ce cas, la fonction de distribution peut s'exprimer par la formule suivante :

$$f_D(\varepsilon) = \alpha \sqrt{3} \exp\left(-0,234 \frac{\varepsilon}{k_B T_e}\right) \quad (2.9)$$

où α est un facteur liée à la densité et à la température électroniques. Il est défini par Li *et al.* [68] comme étant égal à $0,5648 n_e / (k_B T_e)^{(3/2)}$.

La différence entre l'équation (2.8) et l'équation (2.9) se situe au niveau du terme exponentiel qui, dans le cas d'une distribution de type "*Druyvesteyn*", tient compte des collisions entre les électrons et les particules à faibles énergies. C'est la raison pour laquelle ce type de distribution est souvent rencontré dans les plasmas hors de l'équilibre thermodynamique où les énergies des espèces lourdes sont plus faibles devant celles des électrons.

Les deux équations précédentes seront utilisées dans la suite de ce travail pour déterminer les fonctions de distribution de nos plasmas.

Concernant le calcul de la FDEE en utilisant la caractéristique de la sonde de Langmuir, la méthode classique utilisant la théorie OML (Orbital Motion Limited), développée par Mott-Smith et Langmuir [69] et complétée par Laframboise [63], suppose que les distributions en énergie des ions et des électrons sont maxwelliennes. Cette hypothèse permet de dire que la température électronique correspond à l'énergie cinétique moyenne des électrons du plasma. Toutefois, selon Godyak *et al.* [70], des distributions bi-Maxwellienne ou de type "*Druyvesteyn*" sont possibles dans certaines conditions, ce qui rend la théorie OML inadaptée. Pour pouvoir exploiter les données de la sonde dans n'importe quel type de distribution, Druyvesteyn [71] a développé une théorie qui permet de remonter à la FDEE moyennant la caractéristique $I(V)$ de la sonde, et ce quelle que soit la forme géométrique de cette dernière (plane, cylindrique ou sphérique). La formule utilisée relie directement la fonction de distribution à la deuxième dérivée du courant collecté :

$$D(\varepsilon) = n_e f_D(\varepsilon) = \frac{2}{e A_p} \frac{d^2 I}{dV^2} \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{e}} \quad (2.10)$$

Afin que la fonction de distribution fournie par le logiciel ALP soit correcte quelles que soient les conditions expérimentales, l'équation (2.10) est donc utilisée pour déterminer la fonction de distribution en énergie des électrons. Concernant le calcul de la deuxième

dérivée $(d^2I)/(dV^2)$, le courant ionique est soustrait au courant total de la sonde et le résultat est filtré et lissé numériquement.

2.3.2 La spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie d'émission optique est l'une des techniques les plus utilisées dans l'étude des plasmas. En analysant le spectre des émissions provenant d'un plasma, on peut déterminer les espèces chimiques excitées qui le composent, leurs densités et leurs températures. Le rayonnement émit par un plasma est une signature spécifique d'un élément chimique donné. L'intensité de ce rayonnement dépend de la densité de l'élément en question dans le milieu : plus la présence de l'élément est forte, plus l'intensité d'émission dont il est responsable est grande. Les émissions d'un plasma sont essentiellement gérées par les mouvements électroniques au sein des atomes. Ceci est peut être résumé comme suit : étant donné les niveaux d'énergie discrets de l'atome, les électrons ne peuvent occuper que des positions bien spécifiques dépendant en première approximation d'un nombre entier n appelé le nombre quantique principal. Quand l'atome est stable, ses états d'énergie sont stationnaires. Autrement dit, il n'y a pas d'échange d'énergie entre l'atome et son milieu extérieur. On dit dans ce cas que l'atome est à l'état fondamental. Pour faire passer un électron de son état de repos (état fondamental) à un état d'énergie plus haut, il faudrait lui fournir une énergie au moins égale à la différence entre le niveau de départ et le niveau d'arrivée. Cette transition est généralement provoquée, soit par des chocs entre l'atome et les électrons libres du plasma, soit tout simplement par l'absorption d'un photon ayant une énergie nécessaire et suffisante pour provoquer la transition. Si la transition s'effectue entre deux niveaux d'énergie d'un même atome, on dit que ce dernier est dans un état d'instabilité appelé « état excité », l'atome tendra donc à regagner son état de stabilité (état fondamental) dès que les conditions le permettent. Ce retour à l'état de stabilité s'accompagne d'une émission de photon (désexcitation), dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre l'état « haut » et l'état « bas ». Dans le cas où l'électron se détache complètement de l'atome, on obtient alors un ion positif qui représentera le premier état ionisé de l'atome.

Cependant, toutes les transitions ne sont pas permises, mais obéissent à des règles de sélection définies par les lois de la mécanique quantique : les transitions permises sont imposées par les variations des nombres quantiques (l , m et s). On note aussi que les niveaux d'énergie sont différents selon que l'on considère l'atome seul, ou une molécule diatomique qui peut présenter plusieurs niveaux d'énergie (translationnel, vibrationnel ou rotationnel).

2.3.2.1 Les spectromètres

La détection des longueurs d'ondes responsables de l'émission nécessite la mise en place d'un système optique complexe. Historiquement, les spectrographes sont les premiers appareils à être utilisés en spectrométrie d'émission pour l'étude des étoiles et des planètes [72]. Dans ce genre d'appareil, l'analyse de la mesure s'effectue en deux étapes. Dans un premier temps, les spectres d'émission sont enregistrés sous forme de films photographiques et analysés de manière qualitative pour en identifier les raies. Ensuite, une analyse quantitative est opérée à l'aide des densimètres qui permettent d'estimer la densité de présence d'une espèce d'intérêt. Les spectrographes sont toujours utilisés en astronomie avec des systèmes optiques et des outils d'analyse plus sophistiqués. Aujourd'hui, plusieurs disciplines emploient des monochromateurs et des polychromateurs pour étudier et analyser les phénomènes optiques. Ces appareils sont communément appelés les « Spectromètres ». Les monochromateurs sont conçus pour isoler une longueur d'onde spécifique à un moment donné de la mesure. Quant aux polychromateurs, ils sont capables de balayer de manière simultanée plusieurs bandes spectrales. Ces appareils sont équipés de détecteurs à transfert de charge (détecteurs multi-canaux) à la place des densimètres pour quantifier les intensités d'émission.

En général, les spectromètres modernes sont constitués de cinq parties principales (voir Fig.(2.7)) autour d'un **réseau** à diffraction qui consiste en une surface plane ou convexe sur laquelle des traits parallèles sont pratiqués de manière uniforme et régulière afin de diffracter la lumière dans des directions bien précises. Ces traits définissent la période de l'appareil et sa capacité à distinguer deux longueurs d'ondes de valeurs très proches (pouvoir de résolution). Quand des faisceaux parallèles provenant du **collimateur** arrivent à la surface du réseau, ils sont diffractés d'un certain angle par rapport à la normale du réseau qui dépend de la valeur de l'angle d'incidence et de la longueur d'onde d'émission (qui définissent l'équation du réseau). La lumière est ensuite passée dans un miroir de **focalisation** qui met en parallèle les rayons diffractés. Enfin, les rayons sont dirigés vers le **plan focal** du dispositif et captés par un **système CCD** pour être analysés.

Il faut noter que la plupart des réseaux utilisés dans les spectromètres modernes fonctionnent sur le principe de la réflexion. Toutefois des réseaux à transmission sont également présents sur certains appareils, mais ceux-ci sont de moins en moins fabriqués. Dans ce travail, nous avons utilisé deux spectromètres à réseaux, fonctionnant sur le principe de la réflexion : le Horiba Jobin Yvon *iHR320* et le Avaspec-2048 Avantes.

- Le HORIBA Jobin Yvon *iHR320* Fig.2.7(a)(b) : est un spectromètre de type Czerny-Turner d'une distance focale de 320 mm. il est équipé de deux réseaux à réflexion de 68 mm de côté comportant respectivement 600 et 1200 traits/mm. Ils sont montés

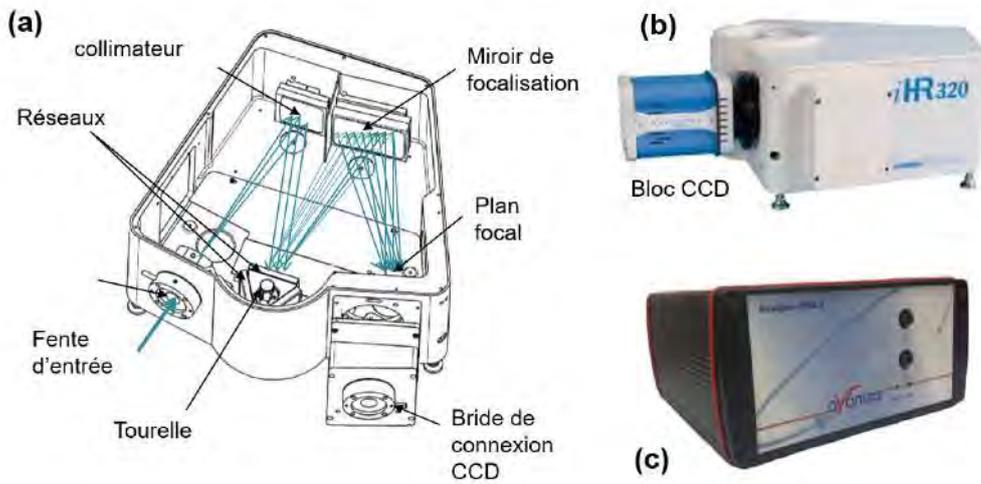


Figure 2.7 – Principe de diffraction par réseau d'un spectromètre de type Czerny-Turner (a), images des spectromètres optiques utilisés dans cette étude : HORIBA Jobin Yvon iHR320 (b) Avaspec-2048-2 (c)

sur une tourelle pourvue d'un système de rotation à 160 nm/s permettant des balayages rapides et précis de la gamme de longueur d'onde choisie. La largeur de la fente d'entrée est réglable via le logiciel LabSpec5 permettant de définir la bande passante de la mesure. A titre d'exemple, pour une largeur de fente d'entrée de $80 \mu\text{m}$, le réseau de 1200 traits/mm présente une bande passante de 0,18 nm (à 500 nm). Quand la largeur de la fente passe à $40000 \mu\text{m}$, la bande passante devient plus grande (9,24 nm). Pour obtenir une meilleure résolution de la mesure, le fabricant conseille de choisir une bande passante inférieure à 1 nm, ceci correspond à une ouverture de fente inférieure $500 \mu\text{m}$. Les résolutions expérimentales mesurées sont, respectivement, de 0,12 nm et de 0,05 nm pour les deux réseaux de 600 et de 1200 traits/mm.

La lumière est collectée par six fibres optiques de $200 \mu\text{m}$ de diamètre, alignées verticalement sur la fente d'entrée. Une sélection de la plage de longueur d'onde à assigner à chacune des fibres est possible depuis le logiciel LabSpec5. Quand la lumière arrive sur la fente d'entrée, elle est dirigée vers un miroir collimateur pour paralléliser les faisceaux, ces derniers sont ensuite envoyés vers le réseau pour être diffractés. La sélection des longueurs d'onde se fait par rotation du réseau sur l'axe de la tourelle. La lumière ainsi diffractée est focalisée grâce un miroir de focalisation et orientée vers un plan focal constitué d'un capteur CCD de 1024×256 pixels, dont chacun des pixels reçoit une lumière correspondant à une longueur d'onde distincte. La lumière reçue par le capteur est enfin convertie en signal électrique analogique, puis numérisé et traité par ordinateur. Un bon alignement des fibres permet de recevoir les six faisceaux lumineux sur six zones distinctes du capteur

CCD.

- Le *Avaspec-2048 Avantes* (Fig.2.7(c)) est un spectromètre symétrique de type Czerny-Turner d'une distance focale de 75 mm. Il est équipé de deux réseaux de 600 traits/mm chacun, permettant de couvrir des plages de longueur d'onde allant de 189 à 746 nm et de 592 à 1100 nm. Les deux réseaux de ce spectromètre sont respectivement blazés à 300 et à 1000 nm pour ces deux gammes de fonctionnement en longueur d'onde. Les diamètres des deux fentes d'entrée sont identiques et égales à 10 μm chacune. Pour la mesure des intensités, le spectromètre est muni d'un détecteur CCD de 2048 pixels sur lequel arrivent les deux faisceaux diffractés sur deux zones de détection distinctes. Le diamètre des deux fibres optiques utilisées pour les mesures est de 75 μm . La résolution expérimentale mesurée sur ce spectromètre est de 0,35 nm.

2.3.3 Mesure de température

Dans les procédés de traitement antibactérien des produits alimentaires, la maîtrise de la température est un paramètre très important. Très élevée, elle peut altérer les qualités nutritionnelles ou provoquer des modifications sensorielles et gustatives des aliments. La température de traitement dans le cas d'un plasma froid peut être trop élevée. Cela dépend essentiellement de la puissance injectée pour allumer la décharge et le type de la source plasma utilisée. Pour certaines sources fonctionnant à basse pression, la puissance de maintien de la décharge peut atteindre une centaine de Watts. Dans ces conditions, le régime stationnaire de température est atteint dans les premières minutes suivant l'allumage du plasma (ceci dépend évidemment de la résistivité thermique de la cible qui définit la constante de temps de montée en température). Cependant, quand le traitement désiré nécessite des temps d'exposition supérieurs à la constante de temps (ce qui est souvent le cas pour des procédés fonctionnant à la basse pression), le traitement se fait à température quasi-constante du fait que le régime permanent est très vite atteint. Il est donc primordial de pouvoir contrôler cette température afin d'adapter les conditions du plasma aux exigences de l'application.

Les sondes calorimétriques sont les premières techniques utilisées pour étudier les phénomènes thermiques dans les plasmas. En 1978, Thornton [73] a développé une sonde à base d'acier inoxydable munie d'un thermocouple pour mesurer les flux de chaleur dans un plasma de dépôt. Depuis, plusieurs sondes calorimétriques de plus en plus performantes ont été utilisées et corrélées à d'autres outils de diagnostic tels que la sonde de Langmuir [74]. Ces sondes sont généralement à base de métal exposé au plasma et reliées à une alimentation extérieure afin de contrôler les flux de particules à la surface, et ainsi contrôler les paramètres du traitement. Plusieurs études ont démontré la fiabilité de cette méthode dans les plasmas radiofréquences pour déterminer le flux d'énergie total

de chaleur » des fils. Cette différence de potentiel est directement proportionnelle à la température de la jonction (point de mesure). Pour que la mesure soit correcte, il est important de prendre une température de référence pour la mesure. Par le passé, des bains de glace ont été utilisés comme référence à 0 °C, et des courbes paramétriques ont été établies pour différents type de thermocouples. Toutefois, l'utilisation des bains glacés pose des problèmes d'intégration liés notamment à l'encombrement. Aujourd'hui des circuits électroniques miniaturisés sont utilisés. Dans ce travail, la compensation de la soudure froide a été effectuée à l'aide d'un circuit intégré (LM35) pouvant mesurer des températures allant de -55 à 150 °C. Son principe de fonctionnement consiste à capter les variations de la température ambiante de la salle, qui est la même que celle de la jonction froide (TF dans la Fig.(2.8)), en délivrant à sa sortie une tension électrique de 10 mV/°C. La tension de référence ainsi fournie par le LM35 est ensuite envoyée à la borne négative d'un amplificateur (AD620) présentant un gain de 495 pour une résistance de gain de 100 Ω . La borne positive de l'amplificateur est directement reliée à la borne positive du thermocouple (fils vert). Une fois les signaux sont amplifier et différenciés, la tension de sortie de l'amplificateur (V_{OUTPUT}) est envoyée dans une carte d'acquisition (NI6009) qui fait office d'un convertisseur analogique-numérique. Enfin, un programme Labview permet de calculer la température en tenant compte des différentes étapes de la mesure. Les détails du dispositif sont présentés sur la figure (2.8).

Chapitre 3

Méthodes de diagnostic

3.1 Détermination de la puissance thermique déposée à la surface d'un substrat

La compréhension des phénomènes mis en jeu lors de l'interaction d'un plasma avec une surface est primordiale pour la maîtrise des procédés plasmas. Dans certaines applications telles que la gravure, le dépôt ou la modification de surfaces, l'énergie apportée par le plasma à la surface du substrat agit de manière significative sur les mécanismes d'absorption, de désorption et de diffusion des particules à la surface. Par exemple, dans les procédés de dépôt utilisant le plasma, l'homogénéité des films, la vitesse des dépôts ou encore la morphologie des couches déposées dépendent énormément de l'énergie déposée à la surface, qui à son tour définit la température de traitement. Dans le contexte des plasmas traitant des produits agroalimentaires, la maîtrise de la température est un enjeu majeur compte tenu de la thermosensibilité des produits et des emballages utilisés dans ce domaine. La préservation des qualités organoleptiques des aliments dépend en grande partie de la température de traitement. Dans cette partie du travail, nous allons exposer les méthodes utilisées pour étudier les phénomènes responsables du chauffage lors de l'interaction plasma-surface. Afin d'estimer la quantité de puissance disponible à une position donnée du plasma, nous détaillerons la méthode de détermination expérimentale du flux d'énergie thermique arrivant à la surface d'un substrat en verre. Cette méthode sera corrélée aux calculs des flux de particules arrivant à la surface et de leurs contributions au chauffage.

3.1.1 Détermination expérimentale : méthode calorimétrique

Le chauffage dans un plasma hors de l'équilibre thermodynamique généré à basse pression est lié à plusieurs paramètres tels que le type de source (RF, ICP, micro-onde...) et les conditions opératoires de puissance et de pression qui déterminent les grandeurs caractéristiques du plasma. La nature du substrat est également déterminante de la température de traitement. Selon que celui-ci est métallique ou diélectrique, son contact avec le plasma produit des phénomènes différents à la surface. A titre d'exemples, les substrats à grande conductivité thermique réagissent plus vite aux variations de la température ; les substrats métalliques ayant un faible travail de sortie sont plus favorables au phénomène de l'émission secondaire, et les substrats en verre présentent moins de chimie à la surface à cause de leur forte inertie chimique.

L'une des méthodes les plus utilisées pour déterminer la puissance fournie par le plasma à la surface d'un substrat consiste à mesurer la température T_s de celui-ci dans les phases d'allumage et d'extinction du plasma [73, 77]. Dans un premier temps, une courbe de montée en température est mesurée pendant la phase d'allumage du plasma (Plasma On). L'exploitation de cette courbe permet de retrouver la puissance P_s absorbée par le substrat comme suit :

$$P_s = C_s \frac{dT_H}{dt} \quad [W] \quad (3.1)$$

où C_s représente la capacité calorifique du substrat en K/J et T_H la courbe de montée en température. La courbe de variation de la température pendant la phase d'extinction du plasma (plasma Off) T_C permet de calculer la puissance dégagée par le substrat P_{out} pendant son refroidissement par convection avec les particules du gaz et par conduction avec le porte-substrat. De la même manière que P_s , P_{out} peut être calculée en utilisant la dérivée de T_C par rapport au temps comme suit :

$$P_{out} = -C_s \frac{dT_C}{dt} \quad [W] \quad (3.2)$$

Si l'on considère le bilan de puissance du substrat (Fig.3.1(b)), on peut voir que la puissance P_{in} déposée par le plasma à la surface est égale à la somme des puissances P_s et P_{out} [78] :

$$P_{in} = P_s + P_{out} = C_s \left(\frac{dT_H}{dt} - \frac{dT_C}{dt} \right)_{T_s} \quad [W] \quad (3.3)$$

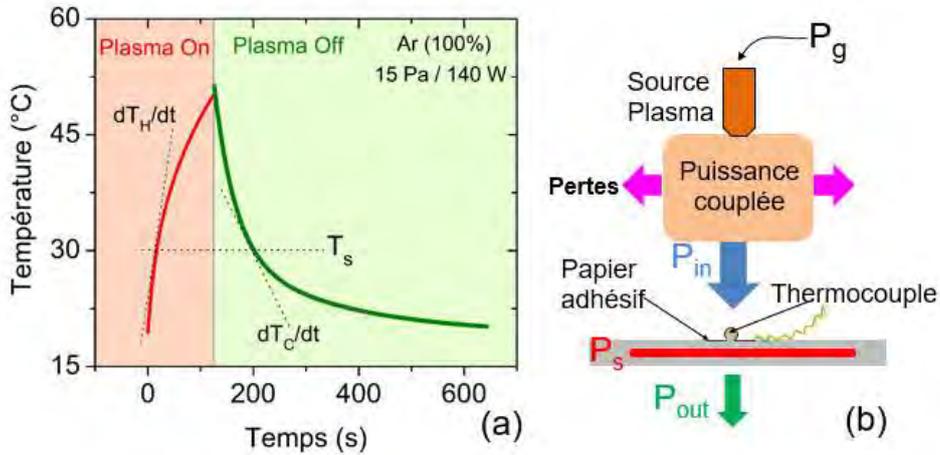


Figure 3.1 – Méthode de détermination de P_s et de P_{out} (a). Schéma représentatif du bilan de puissances du substrat (b).

Pour que le résultat de l'équation (3.3) soit correct, le calcul de la pente pour les phases "Plasma On" et "Plasma Off" doit être effectué à la même température T_s . Ceci suppose que lors de la phase de chauffage, en même temps que le substrat emmagasine une partie de la puissance provenant du plasma, il en dégage une autre par convection avec le gaz et par conduction avec le support. Cette puissance dégagée lors de la phase de chauffage est strictement égale à la puissance dégagée pendant la phase d'extinction du plasma, calculée par l'équation (3.2) à la même température T_s . En d'autres termes, la somme $P_s + P_{out}$ sera toujours constante quel que soit $T_S = T_H = T_C$.

3.1.2 Calcul de P_{in} : utilisation des résultats de sonde

En général, la puissance déposée par le plasma à la surface d'un substrat est composée de la somme de plusieurs puissances dues aux énergies cinétiques des électrons et des ions, à l'énergie des neutres, des photons et de plusieurs autres contributions telles que l'absorption, la désorption ou encore les réactions chimiques qui peuvent se produire à la surface. Néanmoins, selon la nature du substrat et les conditions de traitement, certaines contributions seront plus dominantes que d'autres.

Dans ce travail, nous avons utilisé un substrat en verre de 2 mm d'épaisseur et de 5,5 cm de rayon en tant que récepteur de température pour calculer la puissance déposée par le plasma, pour différentes conditions de pression, de puissance MO et de position par rapport à la source.

Dans le cas d'un substrat en verre, porté au potentiel flottant, le chauffage est essentiellement contrôlé par les bombardements de la surface par les particules chargées et les recombinaisons électrons-ions sur le substrat [78, 79]. La contribution des photons est négligeable (égale à quelques $\mu W/cm^2$) [79]. L'absorption et la désorption sont également négligeables compte tenu de la surface inerte du verre. Autrement dit, on suppose qu'il n'y a pas de réaction chimique entre les atomes du substrat et les espèces chimiques du plasma. Pour la même raison, on considère que l'émission secondaire et la pulvérisation sont également négligeables.

Finalement, les contributions dominant les processus de chauffage sont dues à l'énergie cinétique des flux électronique et ionique qui arrivent à la surface et leur recombinaison sur celle-ci.

Si l'on considère une distribution maxwellienne des électrons, la puissance due aux bombardements électroniques peut être calculée par le produit du flux d'électrons j_e qui arrive à la surface A_s du substrat et de leur énergie cinétique moyenne dans la gaine $2k_B T_e$ [80] :

$$P_e = n_e \sqrt{\frac{k_B T_e}{2\pi m_e}} \exp\left(\frac{e_0 V_{sh}}{k_B T_e}\right) \times 2 k_B T_e \times A_s \quad [W] \quad (3.4)$$

où $k_B T_e$ représente la température électronique, n_e la densité électronique, m_e et e_0 la masse et la charge de l'électron et V_{sh} le potentiel de la gaine entre le plasma et le substrat.

Il convient de noter que dans cette équation (3.4), la puissance apportée par les électrons à la surface du substrat évolue de façon exponentielle avec le potentiel de la gaine. Plus la barrière de potentiel de celle-ci est grande, plus l'énergie des électrons incidents doit être plus élevée pour la franchir. Une des façons permettant de contrôler

les flux électroniques à la surface est de polariser cette dernière de sorte à jouer sur la différence entre le potentiel du plasma et le potentiel du substrat. Comme on peut le voir sur la figure (3.2), une augmentation de la tension de polarisation V_{sh} de 5 V entre le potentiel flottant (10 V) et le potentiel plasma (15 V), engendre une diminution de 5 V de la tension V_{sh} et une élévation d'environ 22 W de la puissance P_e . Dans cet exemple, nous avons considéré un plasma dont la température et la densité électroniques sont respectivement égales à 1 eV et $10^{16} m^{-3}$.

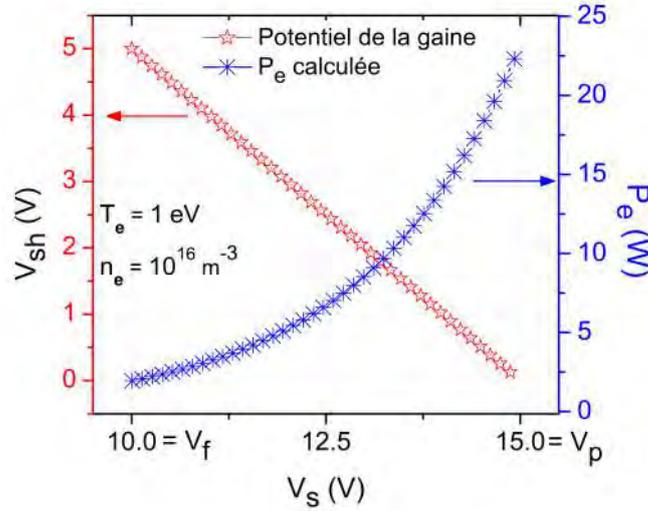


Figure 3.2 – Évolution théorique de la puissance déposée par les électrons en fonction de la tension de polarisation du substrat ($T_e = 1 \text{ eV}$, $n_e = 10^{16} m^{-3}$, $V_f = 10 \text{ V}$, $V_p = 15 \text{ V}$)

En général, le potentiel flottant est suffisamment inférieur au potentiel plasma pour qu'une barrière de potentiel suffisamment importante se mette en place dans la gaine, réduisant le flux d'électrons à la surface et donc l'énergie transférée par les électrons au substrat. Le potentiel de la gaine entourant une surface "flottante" dépend essentiellement de la température électronique et de la masse de l'ion majoritaire du gaz. Dans le cas d'une gaine non-collisionnelle, il peut s'exprimer comme suit [81, 82] :

$$V_{sh} = \frac{k_B T_e}{2e_0} \ln\left(\frac{M}{2\pi m_e}\right) \quad (3.5)$$

où M est la masse de l'ion majoritaire dans le plasma.

De la même manière, pour calculer la puissance apportée par les ions positifs à la surface du verre, on peut utiliser le flux d'ions ayant une énergie suffisante pour franchir la gaine selon le critère de Böhm [81]

$$P_{ion} = 0,6 n_e \sqrt{\frac{k_B T_e}{M}} \times \frac{1}{2} k_B T_e \left[\left| \ln\left(\frac{2\pi m_e}{M}\right) \right| + 1 \right] \times A_s \quad [W] \quad (3.6)$$

Dans cette expression, seuls les atomes du gaz sont considérés. La pulvérisation qui pourrait être une source d'ions supplémentaires est négligée. Notons aussi que la présence d'ions négatifs dans le plasma peut changer le bilan de particules à la surface. Toutefois, leurs contributions restent très faibles pour des mélanges contenant de faibles quantités de gaz électronégatif.

Au potentiel flottant ($j_e = j_{ion}$), la contribution due à la recombinaison électron-ion, dans le cas où l'émission secondaire est négligée, peut se calculer en utilisant l'énergie d'ionisation E_{ion} de l'atome majoritaire multipliée par le flux électronique j_e à la surface :

$$P_{recomb} = j_e E_{ion} \times A_s \quad [W] \quad (3.7)$$

Pour estimer les différentes contributions, il est nécessaire de connaître certains paramètres du plasma, notamment, la densité et la température électronique à proximité du substrat. Dans un premier temps, des mesures de sonde de Langmuir sont utilisées pour calculer les trois contributions majoritaires citées ci-dessus, pour différentes conditions de pression et de puissance micro-onde. Ensuite, la somme des équations (3.4), (3.6) et (3.7) est comparée à la puissance mesurée par la méthode de la variation temporelle de la température.

Un exemple de résultat est présenté sur la Fig.(3.3) dans le cas d'un plasma d'argon. Cette figure montre une bonne concordance entre les puissances mesurées par la méthode de la variation temporelle de la température et la somme des contributions majoritaires calculées en sommant les équations (3.4), (3.6) et (3.7).

Ces résultats permettent de valider l'hypothèse selon laquelle les puissances dues aux énergies cinétiques des ions et des électrons ainsi que leurs recombinaisons à la surface du verre constituent les contributions majoritaires au chauffage du substrat.

Nous pouvons voir que parmi ces trois contributions, la puissance de chauffage par recombinaison électron-ion représente un peu plus de 50 % de la puissance totale responsable du chauffage. Les contributions provenant des énergies cinétiques des électrons et des ions restent minoritaires. Ce dernier résultat s'explique par le fait qu'au potentiel flottant, la barrière de potentiel (tension de la gaine) vue par les particules chargées est plus importante.

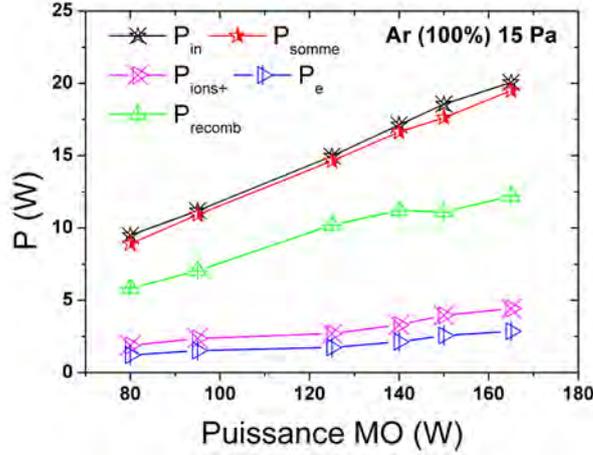


Figure 3.3 – Variations des puissances déposées par le plasma à la surface du substrat en fonction de la puissance MO à 15 Pa dans le cas d'un plasma d'argon.

3.2 Détermination de la capacité calorifique du substrat

Dans ce travail, nous utilisons la théorie des sondes calorimétriques pour déterminer la puissance déposée par le plasma à une position donnée du réacteur. Généralement, l'application de cette théorie nécessite la calibration du dispositif dans le but de déterminer la capacité calorifique réelle C_s de la sonde de température. Stahl *et al.* [76] ont développé une technique qui consiste à mesurer le courant recueilli par la sonde quand celle-ci est exposée à un flux d'électrons variable, généré par un filament de tungstène. Afin de garantir que le libre parcours moyen soit suffisamment grand pour qu'un maximum d'électrons atteigne la surface de la sonde, ils ont mené l'expérience dans une enceinte sous vide portée à 10^{-4} Pa. L'hypothèse la plus importante de leur démarche consiste à supposer que seuls les électrons provenant du filament sont responsables de la variation de la température de la sonde. La capacité calorifique C_s [$J.K^{-1}$] du système dans ces conditions est déterminée par la pente de la variation temporelle de la température $\Delta T/\Delta t [K.s^{-1}]$ en fonction de la puissance $P [W]$ déposée par les électrons à la surface de la sonde. Pour déterminer la capacité calorifique de notre système, nous allons comparer et discuter les résultats de deux méthodes différentes.

La première méthode consiste à calculer C_s en utilisant la capacité calorifique massique du verre ($c_s = 830 J.K^{-1}.kg^{-1}$), sa densité $\rho_v = 2530 kg.m^{-3}$ et les dimensions du substrat (épaisseur $e = 2.10^{-3} m$, surface $A_s = 0,0157 m^2$), comme suit :

$$C_s = c_s \rho_v e A_s [J.K^{-1}] \quad (3.8)$$

La valeur de C_s obtenue par ce calcul est égale à $65,93 J.K^{-1}$. La deuxième méthode est

expérimentale. Elle consiste à adapter, à nos conditions, la technique de Stahl *et al.* [76] énoncée précédemment.

Le problème auquel nous sommes confrontés pour appliquer cette technique réside dans la nature du substrat que nous utilisons. Ce dernier étant constitué d'un substrat diélectrique (le verre), la mesure du courant électronique à sa surface est donc très complexe. Pour remédier à ce problème, un dispositif (Fig.3.4(a)) constitué d'un filament en tungstène de rayon $r = 0,25$ mm et de longueur $l = 20$ cm est utilisé. Le filament est fixé à une hauteur $h = 2,5$ cm du substrat. Pour minimiser les effets de l'oxygène sur le filament, l'enceinte est préalablement remplie d'argon et portée ensuite à une pression de 3 Pa. Le dispositif est alimenté par une source de tension continue. Des mesures courant-tension sont effectuées *via* un montage courte-dérivation pour déterminer la puissance électrique totale P_{elec} consommée dans le circuit. Compte tenu des faibles résistances des fils et des connexions, les chutes de tension à leurs bornes ont été négligées. Ceci conduit à considérer que la puissance P_{elec} est totalement consommée dans le filament. Les transferts de chaleur par conduction et par convection sont limités compte tenu de la pression très basse dans l'enceinte. Cette hypothèse permet de supposer que la puissance consommée dans le filament est totalement dissipée par rayonnement.

Pour modéliser la puissance P_r rayonnée par le filament, la loi de Stefan (avec l'hypothèse d'un rayonnement similaire à celui d'un corps noir) a été utilisée :

$$P_r = \sigma s T^4 \quad (3.9)$$

où $\sigma = 6,67.10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ est la constante de Stefan, $s = 9.10^{-5} \text{ m}^2$ la surface totale du filament et T sa température.

L'équation (3.9) montre que la détermination de la puissance P_r nécessite la connaissance de la température T du filament quand celui-ci est traversé par un courant électrique. Pour déterminer cette température, la formule empirique la liant à la résistivité du tungstène ρ est utilisée :

$$\rho = aT^2 + bT = 2,5.10^{-14} T^2 + 2,3.10^{-10} T \quad (3.10)$$

Pour pouvoir exploiter l'équation (3.10), il est essentiel de connaître la valeur de la résistivité dans les conditions étudiées. Pour cela, la formule générale permettant de lier la résistance R à la résistivité ρ et aux dimensions l et r du filament (supposées constantes) est utilisée :

$$R = \rho \frac{l}{2\pi r^2} = \frac{V}{i} \quad (3.11)$$

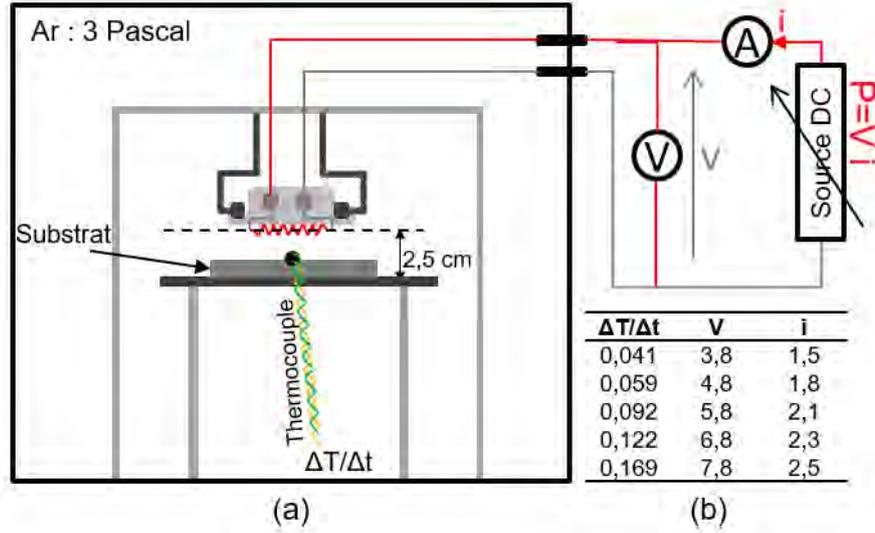


Figure 3.4 – Le dispositif de mesure de la capacité calorifique du système (a) et les résultats de mesure du courant, de la tension et de la variation de la température du substrat en 80 s d'exposition à la température du filament (b).

La valeur de la résistance R est déterminée par le rapport $\frac{V}{i}$, mesuré expérimentalement (3.4(a)). La résistivité de chaque couple (i, V) mesuré est calculée *via* l'équation (3.11). Pour remonter à la température du filament, le polynôme $aT^2 + bT - \rho = 0$ a été résolu.

Une fois la température du filament déterminée, la puissance rayonnée P_r est calculée pour chacune des puissances obtenues par le produit $i \times V$. Les résultats sont montrés sur la figure 3.4(b). Pour connaître la puissance effective arrivant à la surface du substrat, il est possible d'utiliser la loi d'Ohm thermique qui permet de déterminer la puissance dissipée dans un milieu traversé par un flux thermique donné, engendré par une différence de température $(T_1 - T_2)$:

$$P_{(T_1 T_2)} = \lambda_{th}(T_1 - T_2) \quad (3.12)$$

où λ_{th} représente la résistance thermique du milieu, et $(T_1 - T_2)$ la différence de température entre la face chaude et la face froide du milieu.

Dans notre cas, le milieu séparant le filament du substrat est rempli d'argon à 3 Pa de pression. La résistance thermique de l'argon dans des conditions similaires a été estimée à $17,64 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-1}$ par May *et al.* [83], avec une erreur d'environ 0,084 %. En multipliant cette valeur par la distance entre le filament et le substrat ($d = 2,5\text{cm}$), on obtient que $\lambda_{th} = 0,441 \text{ m.W.K}^{-1}$.

La puissance thermique responsable du chauffage du substrat est égale à la puissance rayonnée par le filament P_r à laquelle on soustrait la puissance $P_{(T_1 - T_2)}$ dissipée dans

l'espace filament-substrat.

$$P_s = P_r - P_{(T_1 T_2)} \quad (3.13)$$

Les résultats de calcul de P_s et de P_r sont présentés sur la figure [3.5(a)]. On voit sur les graphiques que la différence entre P_r et P_s est de l'ordre du watt. Cette faible différence s'explique par la faible résistivité thermique de l'argon à 3 Pa. Dans ces conditions, P_s dépend essentiellement de la distance d entre le filament et le substrat : à une distance d plus grande, le substrat recevrait moins de puissance, mais cela n'affecterait pas la valeur de C_s étant donné que celle-ci est liée à la température du substrat qui sera plus faible pour des P_s moins élevées.

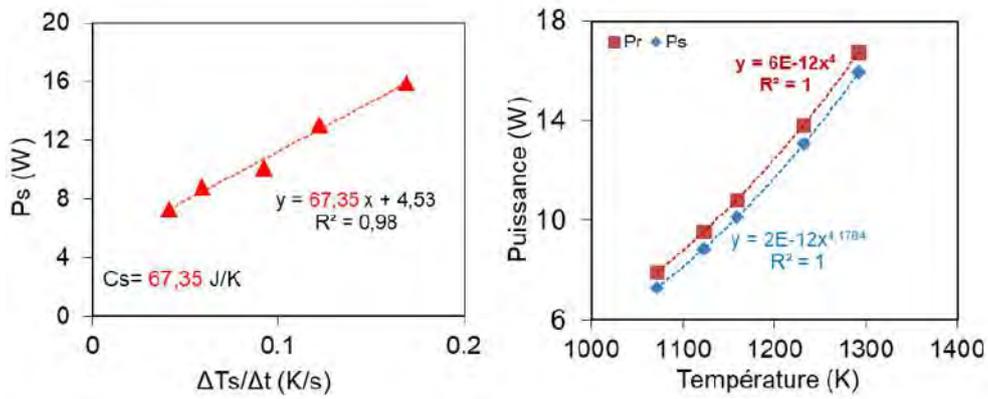


Figure 3.5 – Calcul des puissances rayonnées P_r et transmises au substrat P_s en fonction de la température du filament (a). Détermination de la capacité calorifique C_s en utilisant P_s et la variation de la température du substrat mesurée par le thermocouple (b).

La figure (3.5(b)) montre la relation liant la variation de la température T_s du substrat à la puissance P_s . On voit que cette variation est très proche d'une droite dont la pente représente la valeur de la capacité calorifique C_s recherchée. La valeur de C_s obtenue par cette méthode ($67,35 \text{ J.K}^{-1}$) est très proche de la valeur théorique ($65,93 \text{ J.K}^{-1}$) calculée par l'équation (3.8). Dans la suite de ce travail, nous utiliserons cette dernière valeur pour calculer la puissance déposée par le plasma à la surface du substrat.

3.3 Détermination de la densité électronique

Dans la section précédente, les différents termes pouvant contribuer au chauffage d'un substrat en verre exposé au plasma ont été discuté. Dans cette partie, nous exposerons la méthode utilisée pour remonter à la densité électronique connaissant la puissance apportée par le plasma à la surface du substrat, et la température électronique au voisinage de celui-ci.

L'analyse des équations (3.4), (3.6) et (3.7), montre que celles-ci ne dépendent que de deux variables : la densité et la température électroniques (E_{ion} étant constante et V_{sh} ne dépend que de la température électronique (Eq.(3.4)). De plus, il a été montré sur la figure (3.3) que la somme de ces trois équations P_{somme} est très proche de la puissance totale P_{in} obtenue par la méthode de la variation temporelle de la température. En faisant l'égalité entre ces deux puissances ($P_{in}=P_{somme}$) et en réarrangeant les différents termes, on obtient la relation suivante qui lie P_{in} à la densité et à la température électroniques :

$$n_e = \frac{P_{in}}{A_s} \left[\sqrt{\frac{k_B T_e}{M}} \left(2k_B T_e + E_{ion} + 0,3 k_B T_e \left| \ln \frac{2\pi m_e}{M} + 1 \right| \right) \right]^{-1} \quad (3.14)$$

La validité de cette équation est basée sur les hypothèses qui découlent de la théorie présentée dans la section précédente. Ces hypothèses se résument comme suit :

- la distribution en énergie des électrons est supposée maxwellienne ;
- la sonde calorimétrique est un diélectrique d'une grande inertie chimique ;
- le plasma est supposé homogène sur toute la surface du substrat ;
- la température est également supposée homogène sur toute la surface ;
- les contributions liées aux UV, aux neutres et à l'émission secondaire sont négligées ;
- les principales contributions responsables du chauffage du substrat sont dues :
 - à l'énergie cinétique des électrons arrivant à la surface (Eq.(3.4)) ;
 - au bombardement de la surface par les ions positifs (Eq.(3.6)) ;
 - à l'énergie de recombinaison électron-ion sur le substrat (Eq.(3.7))

Pour utiliser l'équation (3.14), il est nécessaire de connaître la température électronique T_e . Dans un premier temps, T_e mesurée par le tracé de Boltzmann modifié est utilisée pour implémenter l'équation (3.14). Le résultat obtenu par cette méthode est ensuite comparé à la densité électronique mesurée directement par la sonde dans les mêmes conditions opératoires.

La prochaine section est dédiée à la méthode des tracés de Boltzmann (modifié et conventionnel) utilisés dans ce travail.

3.4 Modification du tracé de Boltzmann : détermination de la température électronique

La spectroscopie d'émission optique est l'une des techniques de mesure les plus utilisées dans le domaine des plasmas. Plusieurs méthodes de diagnostic basées sur les spectres d'émission ou d'absorption ont été développées afin de déterminer les paramètres du plasma. Parmi ces techniques, on peut citer la méthode de rapport d'intensité spectrale

sur le continuum (Line-to-continuum ratio) [84], la diffraction laser [85] ou encore le tracé de Boltzmann (TB). Cette dernière méthode est utilisée pour déterminer la température électronique en se basant sur la désexcitation d'une ou plusieurs espèces du plasma. En général, le TB est appliqué à l'étude des plasmas thermiques répondant à la condition de l'équilibre thermodynamique local (ETL) [86]. Le principe de cette méthode est basé sur la formule exprimant l'intensité d'une raie I_{ji} en fonction de la densité N_j de l'état excité responsable de l'émission et de la probabilité de transition A_{ji} entre l'état haut j et l'état bas i :

$$I_{ji} = h c l \frac{A_{ji} N_j}{4\pi \lambda_{ij}} \quad (3.15)$$

où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, λ_{ij} la longueur d'onde d'émission et l la longueur du plasma sondé. La densité de population de l'état excité dans le cas d'un plasma en ETL suit la loi de distribution de Boltzmann et peut être exprimée comme suit :

$$N_j = \frac{N_0 g_j}{I(T)} \exp\left(\frac{-E_j}{k_B T}\right) \quad (3.16)$$

Avec N_0 : la densité atomique du gaz considéré, $I(T)$: la fonction de partition totale, g_j : la dégénérescence de l'état excité j , E_j : l'énergie d'excitation et k_B : la constante de Boltzmann. En remplaçant N_j dans l'Eq.(3.15) et en réarrangeant les termes, on obtient la relation suivante qui lie I_{ji} à l'énergie d'excitation et à la température :

$$\left(\frac{I_{ji} \lambda_{ij}}{A_{ji} g_j}\right) = N_0 l h c \left(\frac{-E_j}{k_B T}\right) = C \exp\left(\frac{-E_j}{k_B T}\right) \quad (3.17)$$

Le facteur $C = N_0 l h c$ est constant pour toutes les émissions obtenues dans les mêmes conditions expérimentales. L'application du logarithme népérien aux deux termes de l'Eq.(3.17) conduit à la relation suivante, communément utilisée dans le tracé de Boltzmann conventionnel :

$$\ln\left(\frac{\lambda_{ij} I_{ji}}{A_{ji} g_j}\right) = \frac{-E_j}{k_B T} + C \quad (3.18)$$

Cette équation est assimilable à une droite dont l'inverse de la pente est l'image de la température T recherchée et E_j la variable de la fonction. Pour appliquer la relation (3.18), il faut mesurer les intensités relatives de plusieurs raies d'émission et connaître :

- l'énergie d'excitation de chaque transition $j \rightarrow i$;
- la dégénérescence de l'état excité j responsable de l'émission ;
- la probabilité que la transition $j \rightarrow i$ ait lieu.

Il apparaît donc évident que le choix des raies est fortement lié à la disponibilité de ces données dans la littérature. De plus, pour obtenir une meilleure précision de la méthode,

les valeurs de E_j doivent être choisies de sorte à couvrir une large gamme d'énergie [86]. Ceci permet d'obtenir une droite passant par un maximum de points calculés.

La validité de cette méthode est bien établie dans le cas des plasmas en ETL, et permet de déterminer la température électronique. Toutefois, pour la plupart des plasmas de laboratoire, la condition de l'ETL n'est pas vérifiée. C'est la raison pour laquelle l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local et partiel (ETLP) est souvent adoptée [86]. Cependant, il est possible d'étendre la validité de cette méthode aux conditions où l'équilibre de Boltzmann n'est vérifié que pour certains états excités. Dans ce cas, il convient de s'assurer que ces états sont peuplés par excitation directe depuis l'état fondamental. La température obtenue dans ces conditions correspond alors à la température d'excitation T_{ex} [87]. Dans notre cas, la condition de l'ETL n'est pas clairement vérifiée à cause de la faible densité électronique des plasmas et de leur faible degré d'ionisation. Par conséquent, nous allons, dans un premier temps, utiliser le tracé de Boltzmann pour déterminer la température d'excitation. Ensuite, une modification de l'Eq.(3.18) en tenant compte de l'écart à l'équilibre du plasma nous permettra de déterminer la température électronique.

3.4.1 Détermination de la température d'excitation

Pour déterminer la température d'excitation par le tracé de Boltzmann, il est primordial de vérifier que les états excités utilisés dans le calcul sont peuplés par excitation directe depuis l'état fondamental. Pour cela, le critère défini par Fujimoto [11] est utilisé. La procédure de vérification consiste à suivre les variations de la densité relative de chaque transition en fonction de son nombre quantique principal effectif p_j . Ces deux grandeurs sont liées par la relation suivante [88] :

$$\frac{N_j(p_j)}{g_j(p_j)} \propto p_j^{-x} \quad (3.19)$$

où $p_j = \sqrt{E_H/(E_\infty - E_j)}$ ($E_H = 13,6 \text{ eV}$) est la constante de Rydberg, E_∞ l'énergie d'ionisation de l'atome considéré et E_j l'énergie de l'état excité. x est un nombre réel permettant de quantifier la participation de l'excitation directe au peuplement des états excités.

La valeur de $x = 0,5$ dans l'Eq.(3.19) est obtenue à la densité électronique minimale ($\sim 10^6 \text{ cm}^{-3}$) pour laquelle les populations correspondant à $p_j \leq 20$ sont peuplés depuis l'état fondamental. Quand la densité électronique augmente, la probabilité que ces états soient peuplés par ce mécanisme diminue et la valeur de x augmente. Quand $n_e \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, la valeur de x passe à 3, et les valeurs de p_j pour lesquelles l'excitation directe reste majoritaire diminue (égale à 7).

Pour $x \geq 6$, le peuplement par désexcitation en cascade depuis les états excités à plus hautes énergies devient dominant [87]. La figure (3.6) [11] montre les valeurs de p_j , de n_e et de x pour lesquelles l'excitation directe domine les processus de peuplement des

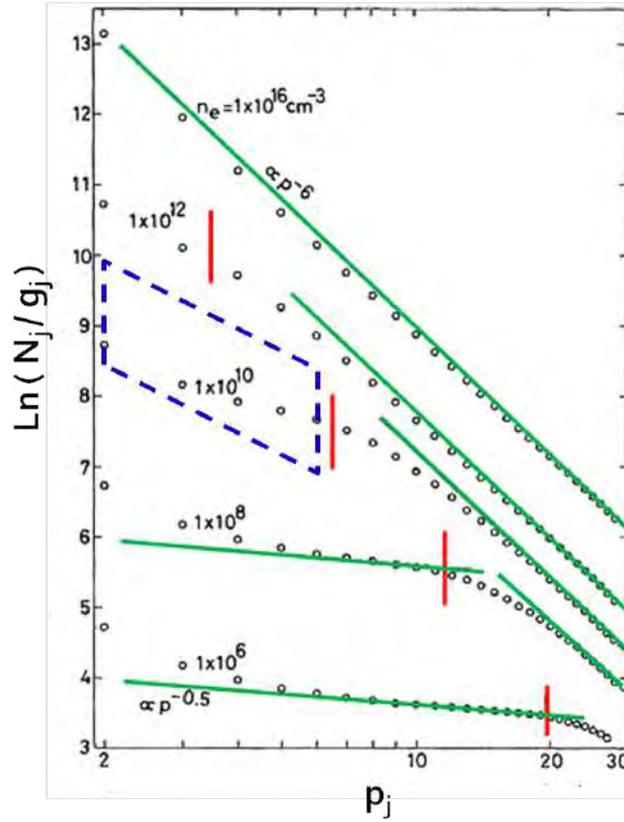


Figure 3.6 – Densité de population des états excités en fonction de p_j pour différentes densités électroniques. Les barres rouges (|) marquent les frontières en deçà desquelles l'excitation directe est majoritaire. Les lignes vertes (—) déterminent les limites au dessus desquelles les désexcitations en cascades deviennent dominantes, et la zone délimitée par les pointillés (- - -) représente le domaine de notre étude [11].

états excités j .

Dans la pratique, on utilise généralement l'Eq.(3.20) suivante obtenue en appliquant la fonction logarithmique à l'Eq.(3.19) [88] :

$$\ln\left(\frac{\lambda_{ji}I_{ji}}{A_{ji}g_i}\right) = -x \ln(p_j) + K \quad (3.20)$$

Dans notre étude, nous avons utilisé huit états excités de l'atome d'argon correspondant aux transitions montrées sur le tableau (3.1).

Pour s'assurer que ces transitions sont toutes dues à l'impact électronique depuis l'état fondamental, huit calculs ont été effectués (via le spectre d'émission et l'Eq.(3.20)) pour chaque couple pression-puissance présenté dans cette étude. Un exemple de détermination de la valeur de x dans le cas d'un plasma d'argon généré à 150 W et 15 Pa est montré sur la figure (3.1).

La procédure de calcul a été répétée pour les conditions de pression étudiées dans ce

$\lambda_{ji}(\text{nm})$	$E_j(\text{eV})$	g_j	$A_{ij}(10^8 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$	p_j	Transition
751,46	13,27	1	0,42900	2,3657	4p \rightarrow 4s
714,70	13,28	3	0,00643	2,3706	4p' \rightarrow 4s
750,38	13,48	1	0,74200	2,4751	4p' \rightarrow 4s'
731,17	14,84	3	0,01770	3,9766	6s' \rightarrow 4p'
706,87	14,84	3	0,02000	3,9766	6s' \rightarrow 4p
687,95	14,95	3	0,00180	4,2583	4d \rightarrow 4p
731,60	15,02	3	0,00960	4,4721	6s \rightarrow 4p
516,22	15,30	3	0,00914	5,8309	6d' \rightarrow 4p

Tableau 3.1 – Données théoriques des états excités utilisés pour le tracé de Boltzmann.

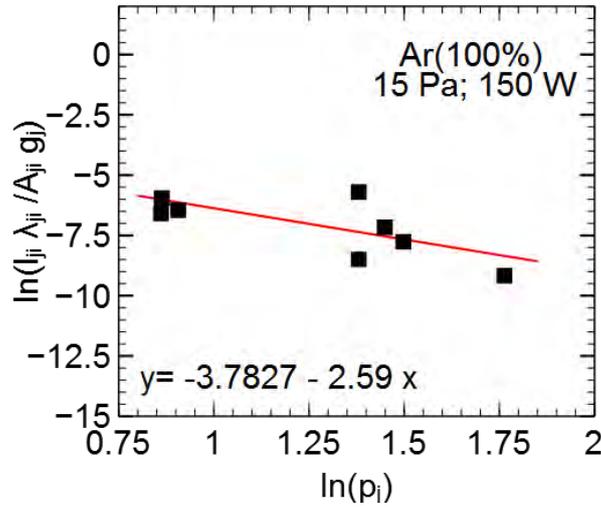


Figure 3.7 – Détermination de la valeur de x dans le cas d'un plasma d'argon à 150 W et 15 Pa. Dans cet exemple, $x = 2,59$.

p_j	$2,3657 \leq p_j \leq 5,8309$			
Pression (Pa)	10	15	20	25
n_e (10^{11} cm^{-3})	0,49	1,11	1,16	0,90
x	2,57	2,59	2,76	3,95

Tableau 3.2 – Valeurs de x calculées par l'équation (3.20) pour les conditions de pressions utilisées dans cette étude et les densités électroniques correspondantes.

travail. Les résultats obtenus sont résumés sur le tableau (3.2). Les valeurs de x sur ce tableau restent inférieures à la limite définie par le critère de Fujimoto pour lequel la condition de l'équilibre corona est dominante ($x \leq 6$, $p_j < 7$ et $n_e < 10^{12} \text{ cm}^{-3}$).

Au regard de ces résultats et des discussions précédentes, on peut conclure que les états excités considérés dans cette étude sont peuplés par excitation directe depuis l'état fondamental, ce qui rend l'Eq.(3.18) valable pour le calcul de la température d'excitation.

3.4.2 Détermination de la température électronique

Nous avons vérifié dans les paragraphes précédents que les états excités que nous considérons sont peuplés par impact électronique depuis l'état fondamental. Toutefois, les états excités d'un plasma faiblement ionisé ne sont pas tous peuplés par ce mécanisme. Typiquement, pour des densités comprises entre 10^6 et 10^{11} cm^{-3} , environ 20% des états excités proviennent de la désexcitation en cascade des niveaux à plus hautes énergies [11]. Dans ces conditions, le plasma est gouverné par l'équilibre corona dont l'équation bilan s'écrit comme suit :

$$N_j = \frac{n_1 n_e k_{1j}}{\sum_{j>i} A_{ji}} \quad (3.21)$$

où N_j et n_1 sont respectivement, les densités de l'état excité et de l'état fondamental. n_e la densité électronique et k_{1j} le coefficient d'excitation par impact électronique depuis l'état fondamental vers l'état excité j . $\sum_{j>i} A_{ji}$ représente la somme de toutes les probabilités de transitions radiatives vers l'état excité j .

En remplaçant cette nouvelle reformulation de N_j dans l'Eq.(3.15) et en réarrangeant les termes, on obtient la formule suivante :

$$\frac{I_{ji} \lambda_{ji} \sum_{j>i} A_{ji}}{hc A_{ji}} = \frac{n_1 n_e l}{4\pi k_{1j}} \quad (3.22)$$

Le coefficient k_{1j} peut être approximé par une fonction exponentielle dont l'exposant contient l'inverse de la température électronique :

$$k_{1j} = \alpha_{1j} \times \exp\left(\frac{-E_{1j}}{kT_e}\right) \quad (3.23)$$

Si l'on remplace la formule exponentielle de k_{1j} dans l'Eq.(3.22), en appliquant le logarithme népérien de part et d'autre de l'équation, on obtient la formule permettant de déterminer la température électronique en tenant compte de l'équilibre corona modélisé par l'Eq.(3.21) précédente :

$$\ln\left(\frac{\lambda_{ji} I_{ji} \sum_{j>i} A_{ji}}{hc \times \alpha_{1j} A_{ji}}\right) = \frac{-E_{1j}}{k_B T_e} + Const \quad (3.24)$$

où $Const = \ln(n_1 n_e) / 4\pi$, et α_{1j} le coefficient de l'approximation exponentielle de k_{1j} exprimée dans l'Eq.(3.23).

Afin de pouvoir exploiter l'équation (3.24), il est nécessaire de déterminer les valeurs de α_{1j} pour les états excités utilisés dans cette étude. Pour ce faire, l'équation générale permettant de calculer le coefficient k_{1j} dans le cas de l'argon est utilisée. Cette dernière est ensuite ajustée numériquement avec l'Eq.(3.23) pour déterminer les valeurs du coefficient exponentiel α_{1j} . L'équation générale de k_{1j} , dans le cas d'une distribution maxwellienne des énergies électroniques s'exprime comme suit [11, 87, 89] :

$$\begin{aligned}
 k_{1j} = & 8,69 \times 10^{-8} \times b_{1j} \times Z_{eff}^{-3} \times f_{1j} \times \left(\frac{(13,6k_B T_e)^{2/3}}{(E_1 - E_j)/k_B T_e} \right) \\
 & \times \left(\frac{\exp[(E_1 - E_j)/k_B T_e]}{1 + (E_1 - E_j)/k_B T_e} \right) \times \left[\left(\frac{1}{20 + (E_1 - E_j)/k_B T_e} \right) \right. \\
 & \left. + \ln \left(1,25 \left[1 + \frac{1}{(E_1 - E_j)/k_B T_e} \right] \right) \right]
 \end{aligned} \tag{3.25}$$

où b_{1j} est une constante dont la valeur est approximativement égale à 1, $Z_{eff} = Z - (N + 1) = 1$ (pour les espèces atomiques) est le numéro atomique effectif. Z et N sont respectivement, le numéro atomique et le nombre de raies électroniques de l'atome de l'argon. f_{1j} représente la force d'oscillateur d'absorption de la transition $1 \rightarrow j$.

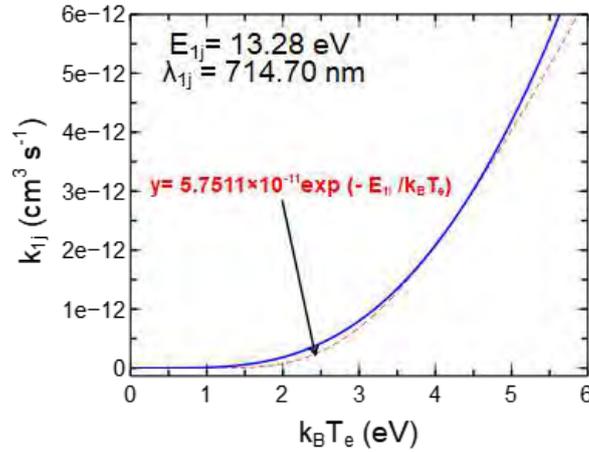


Figure 3.8 – Méthode de détermination du coefficient a_{1j} par ajustement de l'Eq.(3.25) (—) avec l'Eq.(3.23) (- - -). Dans cet exemple, $a_{1j} = 5,7511 \times 10^{-11}$.

La figure (3.8) montre la procédure de détermination de la valeur numérique de a_{1j} pour le couple $(\lambda_{1j}, E_{1j}) = (714,7 \text{ nm}, 13,28 \text{ eV})$. Cette même procédure est effectuée pour les huit états excités étudiés (voir Fig.(3.9)). Il faut noter que les valeurs de a_{1j} ne dépendent que des caractéristiques de la transition $j \rightarrow i$ et sont indépendantes des conditions expérimentales de pression et de puissance. Toutefois, il ne faut pas perdre de vue que k_{1j} est sensiblement lié à la température électronique qui est le seul indicateur de la variation des conditions opératoires dans l'équation (3.25).

Le tableau (3.3) résume les données spectroscopiques utilisées dans le calcul de la température électronique en utilisant le tracé de Boltzmann modifié. La figure(3.9) montre un exemple de spectre mesuré dans l'argon à 15 Pa, 150 W.

$\lambda_{ij}(\text{nm})$	$E_j(\text{eV})$	α_{1j}		$\sum_{i>j} A_{ij}(10^8 \text{cm}^3 \text{s}^{-1})$	Transition
		ce travail	d'autres auteurs		
751,46	13,27	$2,5383 \times 10^{-9}$	$3,307 \times 10^{-9}$ [88]	0,428700 [87]	4p \rightarrow 4s
714,70	13,28	$5,7511 \times 10^{-11}$	$6,500 \times 10^{-11}$ [87]	0,006434 [87]	4p' \rightarrow 4s
750,38	13,48	$2,9026 \times 10^{-9}$	$3,508 \times 10^{-9}$ [88]	0,472400 [87]	4p' \rightarrow 4s'
731,17	14,84	$4,1890 \times 10^{-10}$	$2,552 \times 10^{-10}$ [87]	0,055817 [87]	6s' \rightarrow 4p'
706,87	14,84	$7,9000 \times 10^{-10}$	—	0,051000 [90]	6s' \rightarrow 4p
687,95	14,95	$5,6138 \times 10^{-11}$	—	0,007900 [90]	4d \rightarrow 4p
731,60	15,02	$2,3525 \times 10^{-10}$	—	0,015817 [90]	6s \rightarrow 4p
516,22	15,30	$1,1600 \times 10^{-10}$	$5,859 \times 10^{-11}$ [87]	0,031730 [87]	6d' \rightarrow 4p

Tableau 3.3 – Les données spectroscopiques (λ_{ij} , E_i , g_j , A_{ij} , $\sum_{i>j} A_{ij}$) et les valeurs de α_{1j} obtenues pour les huit transitions considérées dans cette étude.

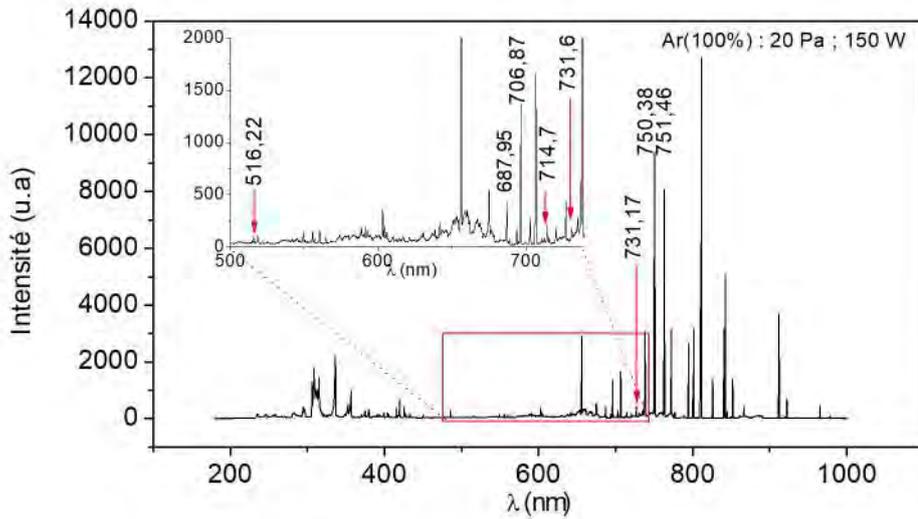


Figure 3.9 – Exemple d'un spectre d'émission mesuré dans un plasma d'argon généré à 20 Pa, 150 W.

Chapitre 4

Caractérisation physique de la source plasma

4.1 Introduction

Le couple pression-puissance joue un rôle majeur dans la génération et le maintien d'un plasma basse pression, mais aussi dans la répartition des énergies des différentes particules qui le composent. Les collisions inélastiques entre les électrons et les atomes du gaz font intervenir des transferts d'énergies provoquant des excitations vers des états à plus hautes énergies, ou des ionisations quand l'énergie transférée est suffisante. Cette énergie est définie par les longueurs caractéristiques du plasma (libre parcours moyen, sections efficaces, longueur de diffusion...), qui sont à leur tour liées aux conditions de pression et de puissance.

Les processus de création et de perte électroniques dans le plasma sont essentiellement gérés par la pression de l'enceinte. Pour des pressions allant de ~ 1 à 10^3 Pa, les électrons sont en majorité créés par ionisation directe (par impact électronique), et sont perdus par diffusion vers les parois du réacteur [81]. A des pressions plus élevées (typiquement supérieures à $\sim 10^3$ Pa), les processus de perte et de création de particules chargées sont dominés par d'autres mécanismes qui sont : l'ionisation par étapes (création), qui se fait depuis les états d'énergies intermédiaires (états excités), ou la recombinaison en volume (perte). Ce dernier processus est très présent dans les gaz moléculaires et peut devenir dominant à des pressions relativement basses, plus basses que dans les gaz atomiques [91]. Dans notre cas, la plage de fonctionnement en pression de la source varie entre 10 et 100 Pa et le générateur fournit une puissance maximale de 200 W. Dans les prochaines sections, nous présenterons les variations des grandeurs caractéristiques du plasma en fonction du changement des conditions opératoires.

4.2 Dans les plasmas d'argon

4.2.1 Étude à pression variable

4.2.1.1 La densité et la température électroniques

La figure (4.1) montre les variations de la densité et de la température électroniques mesurées par la sonde de Langmuir en fonction de la pression. Les mesures ont été effectuées sur l'axe de la source ($r = 0$) à 8,5 cm de celle-ci. La pression varie entre 7 Pa (limite inférieure de maintien du plasma dans le cas de l'argon) et 50 Pa. La puissance nette ($P_{\text{incidente}} - P_{\text{réfléchiée}}$) injectée dans la décharge est maintenue constante et égale à 150 W. La puissance réfléchiée est minimisée en ajustant la fréquence de l'onde incidente autour de 2,45 GHz.

Les variations des deux paramètres étudiés dans cette section sont typiques des décharges fonctionnant dans cette gamme de pression [92, 93]. Les valeurs de T_e varient

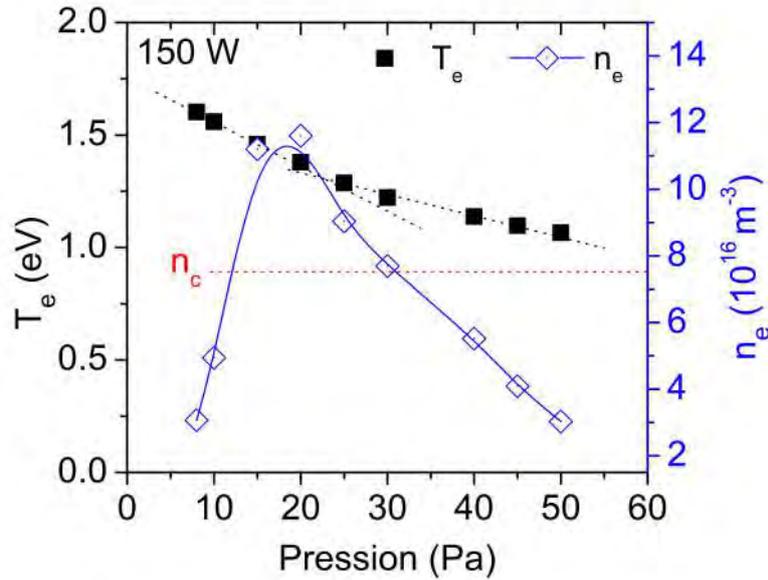


Figure 4.1 – Influence de la variation de la pression sur T_e et n_e dans le cas d'un plasma d'argon à 150 W ($z = 8,5 \text{ cm}$, $r = 0$)

entre 1 et 1,6 eV et les densités électroniques sont réparties sur environ une décade ($3 \cdot 10^{16} - 1,2 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$) avec un pic de densité observé autour de 20 Pa. De manière générale, on voit que T_e décroît avec l'augmentation de la pression, ce qui correspond à la caractéristique typique des décharges basse pression suivant la loi d'échelle [91]. Cette diminution est liée au fait que l'augmentation de la pression s'accompagne de l'accroissement de la fréquence des collisions électron-neutre, ce qui engendre des pertes en énergie des électrons. Toutefois, on peut voir que pour des pressions supérieures à 20 Pa (intersection entre les deux droites représentées en pointillés sur la Fig.(4.1)), la pente de décroissance de T_e est plus faible. Ce phénomène apparaît lorsque la décharge approche le seuil d'instabilité de l'équilibre entre la production et la perte des électrons. Cette instabilité se manifeste quand l'ionisation par les électrons chauds du plasma commence à diminuer et quand les pertes vers les parois se produisent plus vite que l'ionisation par impact électronique direct [92]. La diminution du nombre d'électrons chauds est visible sur les fonctions de distributions que nous aborderons dans la prochaine section.

Concernant l'évolution des densités électroniques avec l'augmentation de la pression de travail, on peut distinguer deux zones :

- 1- Une première zone correspondant à des pressions inférieures à 20 Pa dans laquelle on observe une augmentation d'environ une décade de la densité électronique.
- 2- Une deuxième zone correspondant à des pressions supérieures à 20 Pa dans laquelle

la densité décroît de manière quasi-linéaire avec l'augmentation de la pression.

Le maximum à $1,2 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ enregistré autour de 20 Pa témoigne de la transition vers un plasma sur-dense dans lequel la densité électronique franchit le seuil de la valeur critique ($n_c = 7,4 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$) [94]. Avec ce type de sources, des densités plus élevées (10^{18} m^{-3}) peuvent être atteintes en réduisant les puissances réfléchies par une bonne stratégie d'adaptation d'impédance. Dans notre cas, il n'y a pas de dispositif permettant d'adapter l'impédance de la source aux variations de celle du plasma, par conséquent, le fonctionnement de la source se voit limité à des puissances n'excédant pas les 150 W quand la pression est supérieure à 50 Pa (argon). Cette limitation apparaît à plus haute pression dans les gaz moléculaires (70 Pa dans les plasmas d'air).

4.2.1.2 Les Fonctions de Distribution en Energie des Electrons (FDEE)

Dans cette section, nous allons évaluer l'effet du changement de la pression de travail sur les fonctions de distribution des plasmas d'argon étudiés. Comme il a été souligné dans le chapitre précédent (Sec.(2.3.1.3)), la FDEE dans un plasma de laboratoire peut prendre des formes diverses selon les conditions opératoires. Dans la plupart des cas, des écarts plus ou moins importants par rapport à la distribution maxwellienne sont relevés, ce qui complique l'application de certaines théories basées sur cette condition. Dans le cas de plasmas magnétisés, ces écarts à la distribution maxwellienne impactent de manière significative le comportement et la manière dont les électrons se déplacent dans le champ magnétique [95] :

- impact direct sur les coefficients d'ionisation [96] ;
- changements importants dans les mécanismes de diffusion et modification des flux électroniques au niveau des parois. Ces effets modifient l'émission secondaire et la conductivité électrique à l'interface plasma-parois [97], ce qui affecte considérablement les conditions de traitement par le plasma.

Godyak et Piejak [98] ont montré que la pression du gaz influe de manière considérable sur la FDEE à cause du changement de mode de chauffage des électrons avec la pression. Dans les plasmas ICP par exemple, ce changement se manifeste par le passage du mode de chauffage stochastique à plus basse pression vers un chauffage ohmique (par collisions électron-neutre) à plus haute pression (quelques dizaines de pascals). Concrètement, cette transition se voit lors du passage d'une distribution bi-maxwellienne à deux températures électroniques, à plus basse pression, vers une distribution de type Druyvestein à plus haute pression (35 Pa dans la référence [98]).

Sugai *et al.* [99] ont étudié les modes de chauffage électronique dans un plasma à onde de surface de 2,45 GHz et ont établi la présence des deux modes suivants :

- un mode de **chauffage en volume** : qui apparaît lorsque la densité électronique est inférieure à la densité critique n_c (plasma sous-dense). Ce mode est caractérisé par des températures électroniques plus élevées et des densités plus faibles.
- un mode de **chauffage en surface** : qui se met en place à des densités supérieures à n_c (plasma sur-dense). Il est caractérisé par des densités plus élevées et des températures plus faibles.

Le chauffage en volume se produit lorsque la fréquence de l'onde excitatrice est inférieure à la fréquence des collisions électron-neutre. Dans ce cas, l'onde pénètre plus loin dans le plasma en produisant le chauffage des électrons dans le volume de celui-ci. Le chauffage en surface quant à lui, se met en place quand l'onde est renvoyée à la surface du plasma à cause de la densité plus élevée qui l'empêche de pénétrer suffisamment loin dans le volume de la décharge (phénomène de l'onde évanescence). L'onde transmet ainsi son énergie aux électrons se trouvant à la périphérie du plasma, qui à leur tour ionisent les particules du gaz et transmettent leurs énergies vers le volume. Dans la suite de ce chapitre, nous retrouverons les caractéristiques de ces modes de chauffage dans l'étude de l'influence des conditions expérimentales sur les paramètres du plasma, notamment leur influence sur les FDEE.

La figure 4.2.(a) montre les différentes FDEE en fonction de la pression du gaz à 150 W.

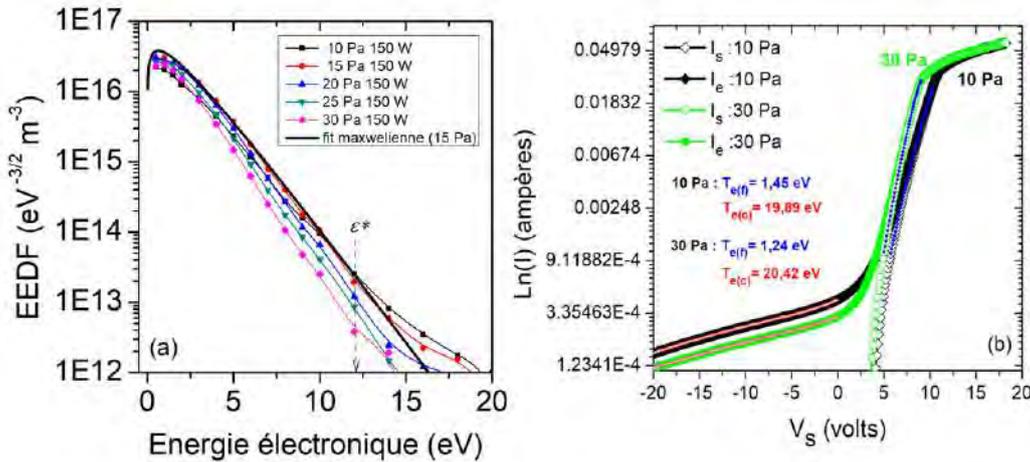


Figure 4.2 – (a) FDEE pour différentes pressions, calculées via la deuxième dérivée de la caractéristique $I(V)$ de la sonde de Langmuir (Eq.(2.10)) mesurée dans des plasmas d'argon à 150 W. (b) logarithmes des courants I_s et I_e permettant la détermination de $T_{e(f)}$ et $T_{e(c)}$.

Les mesures ont été effectuées à $r = 0$ et $z = 8,5$ cm. Dans la gamme de pression étudiée, l'augmentation de la pression du gaz a peu d'effet sur la forme globale des fonctions de distributions. Aux basses énergies (typiquement inférieures à l'énergie d'excitation de

l'argon $\epsilon^* = 11,5 \text{ eV}$), les FDEE s'ajustent correctement avec la distribution maxwellienne théorique, calculée par l'équation (2.8) à 15 Pa, 150 W (la courbe noire en trait continu). Les valeurs de n_e et de T_e correspondant à chacune des FDEE sont rapportées sur le tableau (4.1). On peut voir que la densité électronique dépasse largement la densité critique à 15 et 20 Pa, ce qui laisse supposer qu'à ces deux pressions, le mode de chauffage en surface est dominant. En revanche, à 10 Pa, n_e est inférieure à n_c tandis que T_e est la plus élevée des cas étudiés (1,55 eV). Ceci indique que nous sommes en présence du mode de chauffage en volume caractérisé par des densités plus faibles et des températures plus élevées. Il est intéressant de remarquer que la baisse de la température électronique avec

Paramètre	Pression (Pa)				
	10	15	20	25	30
T_e (eV)	1,55	1,45	1,34	1,29	1,22
n_e (10^{16} m^{-3})	4,94	11,10	11,60	9,04	7,40

Tableau 4.1 – Valeurs de n_e et de T_e mesurées par la sonde de Langmuir à $r=0$ et $z=8,5 \text{ cm}$ pour différentes pressions dans le cas des plasmas d'argon à 150 W.

l'augmentation de la pression du gaz est liée à la réduction des populations électroniques à plus hautes énergies. En effet, comme on peut le voir sur la figure 4.2(b) précédente, le courant électronique récolté par la sonde lorsque celle-ci est polarisée négativement diminue avec l'augmentation de la pression (voir la partie en rouge sur les courants I_e à 10 et à 30 Pa).

Il faut également remarquer que la valeur du courant électronique représente l'image de la densité des électrons et la valeur de la tension, l'image de leur énergie. Ce résultat conforte la démarche que nous avons adoptée précédemment pour expliquer l'évolution de la température électronique en fonction de la pression (Fig.(4.1)).

On vient de voir que le corps de nos FDEE (partie à basse énergie) décrit assez bien la distribution maxwellienne. En plus de l'aspect visuel qui montre un bon accord entre les FDEE mesurées et la distribution maxwellienne théorique, les tracés correspondant aux logarithmes népériens des courants électroniques en fonction de la tension décrivent des droites entre V_f et V_p ce qui est caractéristique de la distribution maxwellienne.

Concernant les parties à haute énergie ($\epsilon > \epsilon^*$), une deuxième distribution, où les électrons chauds de la queue de la fonction ne suivent pas celle des électrons froids, est visible sur chacune des distributions mesurées. Cette partie de la FDEE est obtenue à partir du courant électronique récolté par la sonde quand celle-ci est polarisée négativement. En effet, bien que dans ces conditions, la sonde récolte essentiellement les ions positifs, des électrons énergétiques (dont l'énergie est suffisante pour franchir la barrière de potentiel engendrée par la gaine ionique) sont récoltés à sa surface, c'est la raison pour laquelle on s'intéresse à cette partie du courant pour obtenir des informations sur les électrons chauds du plasma. Pour avoir accès à ce courant, il faut soustraire le courant ionique (qu'on obtient en appliquant une tension très négative à la sonde), du courant

total mesuré. Ce courant est marqué en rouge sur les courbes de I_e présentées sur la figure 4.2(b). Comme on peut le distinguer sur cette figure, $\ln(I_e)$ issu des électrons chauds (courbe rouge) décrit une droite, ce qui prouve que la distribution en énergie de ces derniers est également maxwellienne. Dans ce cas, il est possible de remonter à leur température en utilisant la formule classique : $T_{e(c)} = (V_2 - V_1) / \ln(I_2 / I_1)$.

Des FDEE à deux températures sont très souvent rencontrées dans l'étude des plasmas basse pression. Elles sont connues sous le nom de fonctions bi-maxwelliennes où deux populations d'électrons, chauds et froids, sont décrites par deux fonctions maxwelliennes ayant chacune sa propre température électronique. La figure 4.2(b) montre également que l'augmentation de la pression de 10 à 30 Pa réduit la température des électrons froids ($T_{e(f)}$) tandis que celle des électrons chauds ($T_{e(c)}$) reste quasiment constante. Ceci peut s'expliquer par le fait que la réduction du nombre d'électrons chauds à plus haute pression, par la multiplication des recombinaisons électron-ion, nécessite de maintenir élevée l'énergie des électrons à plus haute énergie pour entretenir la décharge.

Dans la suite de ce travail, nous adopterons l'hypothèse que les FDEE sont maxwelliennes à chaque fois que la théorie de nos calculs l'exige. Cependant, nous tiendrons compte dans nos discussions de la forme bi-maxwellienne de nos fonctions de distribution et de leur impact sur les résultats présentés.

4.2.1.3 La puissance déposée sur le substrat

La figure 4.3(a) montre des exemples de l'évolution temporelle de la température du substrat dans les phases « on » et « off » du plasma, dans l'argon à 10, 15 et 30 Pa. La figure 4.3(b) montre les variations des différentes puissances déposées par le plasma à la surface du substrat en fonction de la pression. Les valeurs de P_{mesure} sont déterminées en utilisant l'équation (3.3) qui se base sur le calcul des pentes de la température dans les deux phases de mesure. P_e , P_{ion} et P_{recom} sont respectivement calculées par les équations (3.4), (3.6) et (3.7). Les valeurs de n_e et T_e utilisées dans l'implémentation de ces équations sont mesurées par la sonde de Langmuir dans les mêmes conditions que les mesures de température utilisées pour la détermination de P_{mesure} . P_{mesure} représente la somme des contributions électronique, ionique et celle due à la recombinaison électrons-ions sur la surface.

La figure 4.3(b) montre que les puissances calculées sont en bon accord avec les puissances mesurées. Un maximum de 18,56 W est enregistré à 15 Pa. Cette valeur représente environ 12,3% de la puissance totale injectée dans la décharge (150 W). A cette pression, les densités électronique ($1,16 \cdot 10^{17} m^{-3}$) et ionique ($2,13 \cdot 10^{17} m^{-3}$) sont les plus élevées des cinq cas étudiés, ceci explique pourquoi les trois contributions sont maximales à cette pression. Les puissances obtenues par la méthode des deux pentes sont directement liées

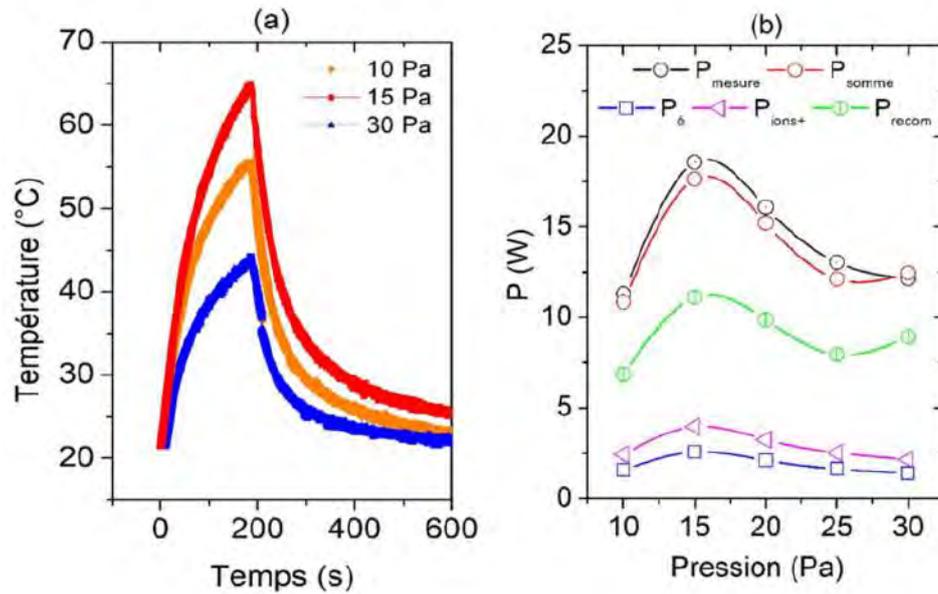


Figure 4.3 – Effet de la pression sur (a) l'évolution de la température du substrat en fonction du temps dans les phases on et off du plasma, (b) les puissances mesurées et calculée sur le substrat. Conditions : $r = 0$, $z = 8,5$ cm et 150 W de puissance MO injectée dans les plasmas.

à la variation de la température pendant le chauffage et le refroidissement du substrat. Comme on peut le voir sur la figure 4.3(a), la température la plus élevée après 180 s d'exposition au plasma est obtenue à 15 Pa, puis à 10 Pa et à 30 Pa, respectivement. Ceci indique que la puissance déposée est plus élevée là où la température pendant la phase d'exposition (plasma on) est maximale. Cette constatation concorde avec les résultats obtenus par Lundin *et al.* [100] dans un plasma de pulvérisation par magnétron. On voit également que l'évolution des puissances déposées avec l'augmentation de la pression du gaz suit la même tendance que celle des densités électroniques en fonction de la pression (voir la Fig.(4.1)). Ce résultat est plutôt attendu puisque les trois équations permettant de calculer P_e , P_{ion+} et P_{recom} sont directement proportionnelles à n_e .

Dans tous les résultats obtenus, la puissance due à la recombinaison constitue la composante majoritaire du chauffage du substrat. Elle représente un peu plus de 60% de la puissance totale déposée. La puissance due aux bombardements électroniques est minoritaire. Ce résultat s'explique par le fait que l'énergie cinétique des électrons est limitée par le terme exponentiel de l'équation (3.4) qui décrit la réduction du flux électronique arrivant à la surface. Au potentiel flottant, ce terme est suffisamment grand pour repousser les électrons et limiter l'impact de leur énergie cinétique sur la surface. Des résultats similaires sont obtenus par R. Maurer [101], dans les mêmes conditions de pression (10 - 50 Pa).

4.2.1.4 Les résultats du tracé de Boltzmann modifié

Dans cette section, nous présenterons les résultats obtenus par les tracés de Boltzmann dans le cas de l'argon. Les spectres d'émission utilisés pour l'implémentation de la méthode ont été mesurés dans les mêmes conditions expérimentales que celles présentées dans les sections précédentes (argon, 150 W, $r=0$ et $z=8,5$ cm). Les émissions du plasma ont été mesurées à travers une fibre optique de $200\ \mu\text{m}$ de diamètre, munie d'une lentille permettant de sonder une épaisseur de 2 cm sur l'angle de visée. La fibre est placée à une distance $r=10$ cm par rapport à l'axe de la source.

Dans le principe de la méthode du tracé de Boltzmann, les intensités des raies sont comparées entre elles. Quand les fenêtres spectrales auxquelles appartiennent les raies sont suffisamment larges, 500-800 nm dans notre cas, se pose la question de la calibration en intensité relative du spectromètre. Pour effectuer la calibration de notre dispositif optique, nous avons utilisé une lampe halogène (*Ocean Optics LS-1-CAL*) dont les intensités d'émission entre 300 et 1050 nm sont fournies par le fabricant. La réponse spectrale relative (RSR) correspondant à chaque longueur d'onde est obtenue en divisant la raie de référence mesurée de la lampe par la raie réelle fournie par le fabricant. Il faut signaler que certaines longueurs d'ondes utilisées dans ce travail ne figurent pas dans le spectre de référence fourni de la lampe. Afin de tenir compte de la réponse spectrale correspondant à nos longueurs d'onde, nous avons effectué une interpolation numérique entre deux émissions successives connues. La courbe de la réponse spectrale relative mesurée est présentée sur la figure (4.4). Une fois la RSR de chaque émission connue, les spectres sont normalisés au nombre d'accumulation et au temps d'intégration correspondant à chaque mesure. La figure (4.5) montre les spectres d'émission mesurés dans l'argon pur

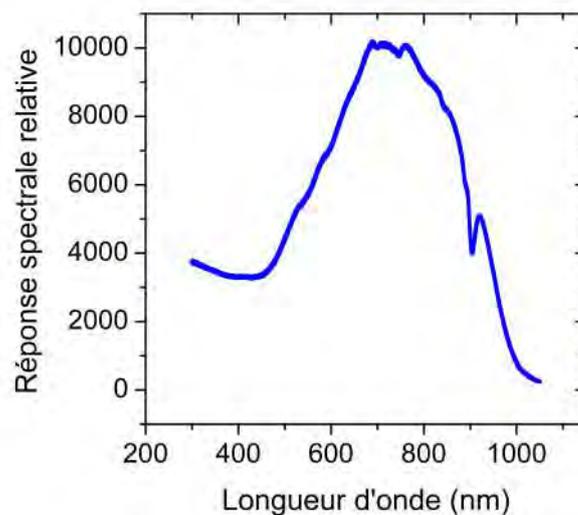


Figure 4.4 – Réponse spectrale du spectromètre d'émission Horiba *iHR 320* obtenue par la lampe de calibration *LS-1-CAL*.

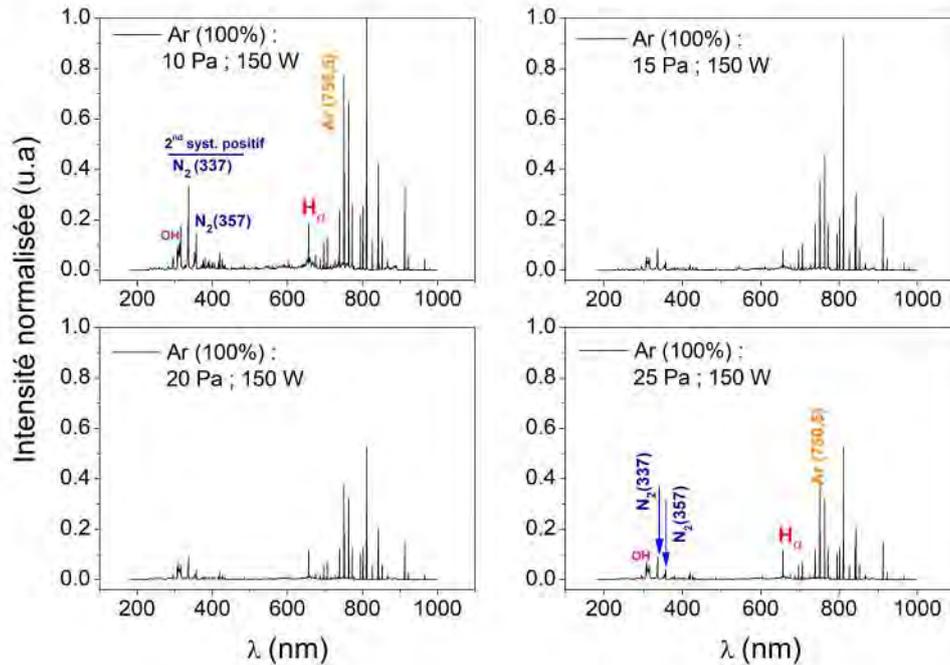
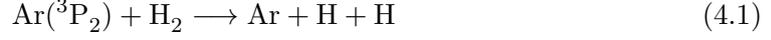


Figure 4.5 – Spectres d'émission mesurés dans l'argon pur à différentes pressions de travail pour une puissance micro-onde de 150 W (à $z = 8,5$).

à 150 W, pour les quatre pressions étudiées dans ce chapitre. De manière générale, les intensités d'émission du plasma décroissent avec l'augmentation de la pression d'argon dans l'enceinte. L'apparition des émissions du second système positif de l'azote telles que $N_2(0,0)$ et $N_2(0,1)$, de l'hydrogène atomique (H_α), et de l'hydroxyle OH est due à l'air résiduel. L'intensité de l'émission $N_2(0,1)$ est divisée par quatre quand la pression passe de 10 à 25 Pa. Un même rapport est obtenu pour les émissions de $N_2(0,0)$. Cette dernière raie reste la plus intense des émissions mesurées entre 300 et 400 nm. Ceci est lié à sa faible énergie d'excitation (11,1 eV) comparativement aux autres états de la molécule d'azote. Bien que la densité des atomes d'argon dans l'enceinte ait augmentée (élévation de la pression), les raies d'argon sont quatre fois moins intenses à 25 Pa qu'à 10 Pa. Ce fait est dû à la valeur plus élevée de l'énergie d'excitation de l'argon (11,6 eV). En effet, comme ces états sont essentiellement peuplés par impact électronique depuis l'état fondamental, l'élévation de la pression du gaz provoque une diminution des populations électroniques à plus haute énergie susceptibles d'exciter les atomes d'argon. On voit également que la raie de Balmer H_α est saturée sur la plage de pression étudiée. A. C. Fozza *et al.* [102] ont étudié l'effet de la pression sur l'intensité de la raie H_α dans un plasma d'argon à 2,45 GHz, contenant 1% de dihydrogène H_2 . Leurs résultats montrent que cette dernière est saturée dans une large gamme de pression. Les mêmes auteurs ont attribué cette saturation au rôle prédominant des métastables d'argon 3P_2 (11,55 eV)

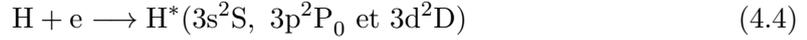
dans les mécanismes de production des atomes d'hydrogène à l'état fondamental :



Les ions Ar^+ peuvent également contribuer à la dissociation de la molécule du dihydrogène par la réaction suivante :



Il est également connu dans la littérature que la raie H_α est produite lors de la désexcitation du niveau d'énergie $n=3$ (états : $3s^2S$, $3p^2P_0$ et $3d^2D$) vers le niveau $n=2$ ($2s^2S$ et $2p^2P_0$), avec une différence d'énergie $E(n_3) - E(n_2) = 1,89$ eV. Le peuplement des états $n=3$ est essentiellement dû à l'impact électronique direct de l'hydrogène atomique depuis son état fondamental suivant la réaction :



Notons que la présence de H_2 dans le plasma est essentiellement due à la dissociation de la molécule d'eau par impact électronique [103]



Nous reviendrons plus en détail sur ses réactions dans les prochaines sections dédiées à l'étude des plasmas générés dans l'air synthétique.

Maintenant, intéressons-nous à l'effet de la pression sur les températures électroniques et les températures d'excitation obtenues par le tracé de Boltzmann.

Sur la figure (4.6) sont montrés les tracés de Boltzmann conventionnel et modifié permettant de déterminer, respectivement, les températures T_{ex} et T_e , pour les quatre pressions étudiées.

Dans les conditions de l'ETL, les points formant la droite du tracé de Boltzmann sont généralement alignés entre eux, ce critère peut être un bon moyen pour vérifier l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique du plasma. Dans notre cas, les droites d'ajustage sont obtenues par régression linéaire de la méthode des moindres carrés. On voit clairement que les points sont dispersés autour des droites, ce qui constitue une preuve de plus que nos plasmas s'écartent de l'ETL. La dispersion est plus importante dans les tracés de Boltzmann modifiés que dans les tracés conventionnels. La grande dispersion des points sur les TBM s'explique par l'ajout des termes $\sum A_{ji}$ et α_{ji} qui apportent des erreurs supplémentaires au calcul (une incertitude de 20% sur A_{ji} est souvent rencontrée dans la littérature). Bien que nous ayons choisi un gap d'énergie entre les niveaux i et j le plus haut possible, les faibles intensités de certaines raies (516 nm notamment) accroissent la

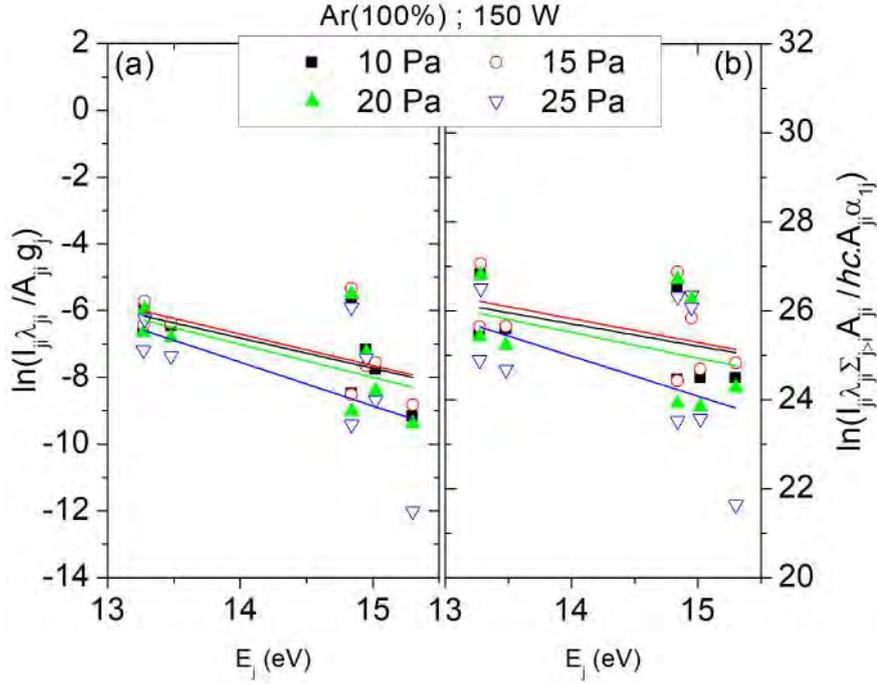


Figure 4.6 – Tracé de Boltzmann conventionnel (a) et modifié (b), obtenues dans l'argon à 150 W pour différentes pressions.

dispersion, et donc l'erreur commise sur la détermination des températures recherchées. Pour mieux rendre compte de la pertinence des résultats fournis par cette méthode, il paraît donc nécessaire d'estimer l'erreur relative commise sur les températures calculées. Pour cela, nous avons utilisé la méthode dite de Boltzmann avec deux points [104] qui consiste à évaluer les relations suivantes pour deux états hauts E_{j1} et E_{j2} du tracé :

$$\frac{\Delta T_{ex}}{T_{ex}} = \frac{k_B T_{ex}}{E_{j2} - E_{j1}} \left(\frac{\Delta I_{j1}}{I_{j1}} + \frac{\Delta I_{j2}}{I_{j2}} + \frac{\Delta A_{j1}}{A_{j1}} + \frac{\Delta A_{j2}}{A_{j2}} \right) \quad (4.6)$$

$$\frac{\Delta T_e}{T_e} = \frac{k_B T_e}{E_{j2} - E_{j1}} \left(\frac{\Delta I_{j1}}{I_{j1}} + \frac{\Delta I_{j2}}{I_{j2}} + \frac{\Delta A_{j1}}{A_{j1}} + \frac{\Delta A_{j2}}{A_{j2}} + \frac{\Delta \sum A_{(i>j)j1}}{\sum A_{(i>j)j1}} + \frac{\Delta \sum A_{(i>j)j2}}{\sum A_{(i>j)j2}} \right) \quad (4.7)$$

où I_{j1} et I_{j2} représentent les intensités relatives des deux raies considérées, et A_1 et A_2 leurs probabilités de transitions. $\sum A_{(i>j)j2}$ et $\sum A_{(i>j)j1}$ représentent, respectivement la somme de toutes les transitions radiatives qui démarrent des deux états E_{j1} et E_{j2} . Les deux équations précédentes sont utiles pour illustrer l'apport des conditions de mesure des intensités I_{j1} et I_{j2} sur l'incertitude engendrée dans la détermination de T_{ex} et T_e . Il en ressort également que des valeurs plus élevées de $(E_{j2} - E_{j1})$ minimisent l'incertitude sur les températures. Cependant, il est difficile d'estimer de manière précise les incertitudes

dues aux différents termes des équations précédentes. Pour rendre possible l'estimation de l'erreur, nous avons utilisé les valeurs habituellement employées dans la littérature [105] :

$$\begin{aligned}
 & \bullet \frac{\Delta I_{j1}}{I_{j1}} + \frac{\Delta I_{j2}}{I_{j2}} = 10\% \\
 & \bullet \frac{\Delta A_{j1}}{A_{j1}} + \frac{\Delta A_{j2}}{A_{j2}} = 30\% \\
 & \bullet \frac{\Delta \sum A_{(i>j)j1}}{\sum A_{(i>j)j1}} + \frac{\Delta \sum A_{(i>j)j2}}{\sum A_{(i>j)j2}} = 30\%
 \end{aligned}$$

Ce qui donne une erreur de 20% sur la température d'excitation, et de 35% sur la température électronique. Il convient de faire remarquer que ces erreurs sont loin d'être inhabituelles dans ce type de méthodes. Des erreurs similaires aux nôtres sont souvent rencontrées dans la littérature : Vasquez *et al.* [87] estiment l'erreur commise sur T_{ex} et T_e à 20% ; Rahman *et al.* [106] à 20% (T_e) ; Kirill *et al.* [107] à 25% ou 42% suivant la méthode utilisée.

L'effet de la variation de la pression sur T_{ex} et T_e est montré sur la figure (4.7). Les résultats obtenues par les tracés de Boltzmann sont comparés aux mesures effectuées par la sonde de Langmuir. Au premier abord, on peut voir que la température d'excitation est différente de la température électronique. Cette différence s'explique par le fait que la méthode de Boltzmann modifiée tient compte de l'écart à l'équilibre thermodynamique des états excités contrairement au tracé de Boltzmann conventionnel qui suppose l'ETL. En effet, avec le tracé conventionnel, le peuplement et le dépeuplement des atomes excités sont supposés être essentiellement provoqués par les collisions des atomes d'argon se trouvant à l'état fondamental avec les électrons libres du plasma. En d'autres termes, elle suppose que les électrons libres et les états excités sont à l'équilibre de Boltzmann. Or, au sein d'un plasma à faible densité électronique, où la diffusion vers les parois domine les processus de pertes électroniques, l'équilibre thermique entre les mécanismes de peuplement et de dépeuplement par impact électronique des états excités est mis à mal (*voir* explications dans le chapitre précédent). Ce déséquilibre conduit à des différences de températures entre les électrons libres et les états excités. T_{ex} dans ces conditions ne donne pas d'information précise sur l'ensemble des électrons de la FDEE mais uniquement sur les électrons de la partie basse-énergie de celle-ci [108]. On peut toutefois voir que les variations de T_e et de T_{ex} suivent la même tendance avec l'augmentation de la pression du gaz. Cette caractéristique permet de se faire une première approximation de la température électronique connaissant la température d'excitation. Dans les conditions de la présente étude, T_{ex} reste inférieure à T_e . Cependant, un rapprochement entre les deux températures est visible à 25 Pa. L'écart entre T_{ex} et T_e peut diminuer de manière significative à plus haute pression. Chung *et al.* [108] ont montré, qu'à partir de 20 Pa, la température d'excitation devient légèrement supérieure à la température électronique déterminée par le TBM dans un plasma d'argon. Ce fait est probablement dû à la

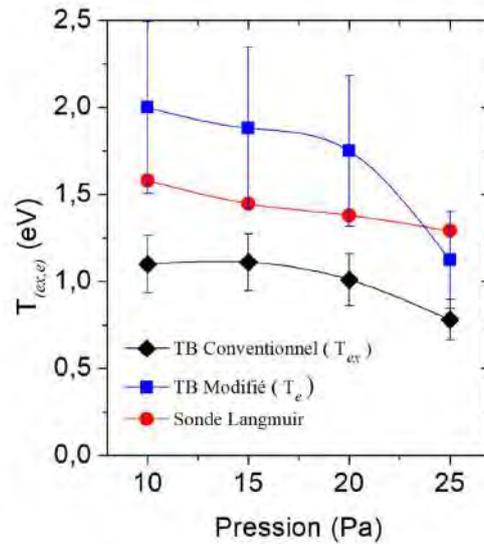


Figure 4.7 – Comparaison des résultats obtenus par les tracés de Boltzmann (conventionnel et modifié) et les résultats de la sonde de Langmuir dans le cas des plasmas argon à différentes pressions.

réduction du nombre d'électrons à plus haute énergie avec l'augmentation de la pression comme on a pu le voir sur les FDEE (Fig.(4.2)). En effet, la méthode du TB modifié tient compte de l'écart à l'équilibre de Boltzmann du plasma en considérant l'équation de l'équilibre corona (Eq.(3.21)) à la place de l'équilibre de Boltzmann exprimé par l'équation (3.16). La substitution de cette dernière équation par l'équation (3.21) rend le résultat de la méthode plus sensible aux variations de la queue de la FDEE avec les conditions expérimentales. De manière générale, les deux températures décroissent avec l'augmentation de la pression, ce qui est en adéquation avec les mesures obtenues par la sonde de Langmuir. Cette tendance est expliquée dans les paragraphes précédents (Sec.(4.2.1.1)).

4.2.2 Étude à puissance variable

4.2.2.1 Influence sur la densité et la température électroniques

Comme pour la pression, la puissance joue un rôle important dans le comportement du plasma et donc de ses paramètres fondamentaux. La figure (4.8) montre les variations de la température et de la densité électroniques mesurées par la sonde de Langmuir en fonction de la puissance MO injectée dans la décharge pour des plasmas d'argon à 15 Pa. On peut voir que la densité électronique augmente d'un rapport 1,5 entre 80 et 195 W, tandis que la température électronique reste quasiment constante. Cette caractéristique est souvent rencontrée dans des décharges fonctionnant dans cette gamme de pression. Nous allons donc tenter de comprendre les phénomènes responsables de ces tendances

plutôt délicates à expliquer. A première vue, l'augmentation de la puissance électrique

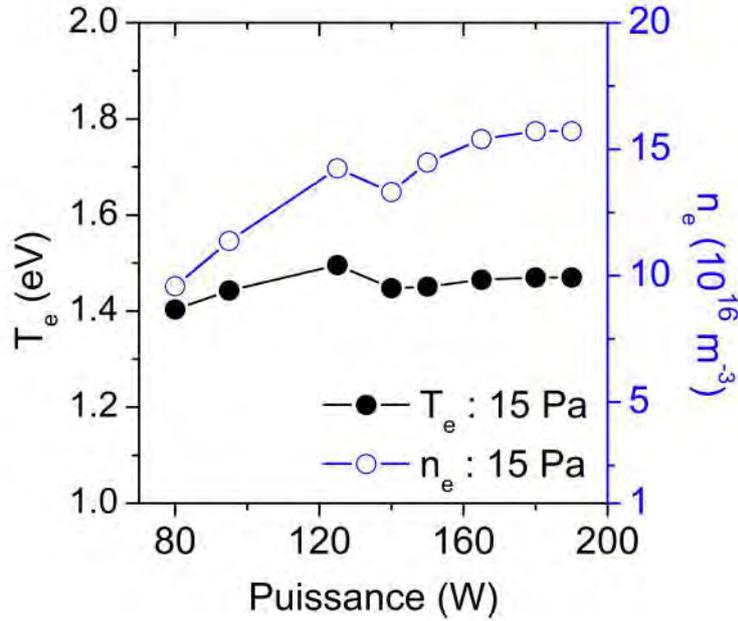


Figure 4.8 – Evolutions de la température électronique et de la densité électronique en fonction de la puissance MO dans des plasmas d'argon à 15 Pa.

injectée dans le plasma est censée provoquer une augmentation de la puissance moyenne transférée aux électrons *via* le champ électrique externe : $\theta_a \propto (\bar{E}^2)$, avec (\bar{E}^2) la valeur quadratique moyenne du champ électrique de la décharge. Cependant, ce raisonnement n'est correct que dans certaines conditions car la puissance θ_a dépend des mécanismes de création et de perte des électrons qui changent avec la densité électronique moyenne \bar{n}_e sur le rayon du plasma. Selon Moisan *et al.* [12], dans les plasmas HF à faible densité ($\bar{n}_e < 10^8 \text{ cm}^{-3}$) [Fig.(4.9), zone I], les mécanismes de création et de perte de particules chargées évoluent de manière linéaire avec \bar{n}_e , et les fréquences de création (essentiellement par ionisation directe) et de pertes (par diffusion ambipolaire) sont indépendantes de la densité. Dans ces conditions θ_a est constante. Quand \bar{n}_e augmente ($10^8 - 10^{10} \text{ cm}^{-3}$), la diffusion ambipolaire reste le phénomène majoritaire des pertes, mais l'ionisation par plusieurs étapes va venir s'ajouter à l'ionisation directe dans la création. La mise en place de ce dernier mécanisme réduit la part de la puissance absorbée par les électrons au profit de la production des paires électron-ion, θ_a va donc décroître (zone II). A plus haute densité (typiquement entre 10^{10} et 10^{12} cm^{-3}), la diffusion ambipolaire reste le phénomène dominant des mécanismes de pertes, par contre, l'ionisation par étapes se verra limitée par la saturation des états relais. Cette saturation ne permettant plus à la densité électronique de croître plus vite que la densité moyenne, θ_a va donc rester constante et redevenir indépendante de \bar{n}_e afin de contrebalancer les pertes par diffusion

(zone III).

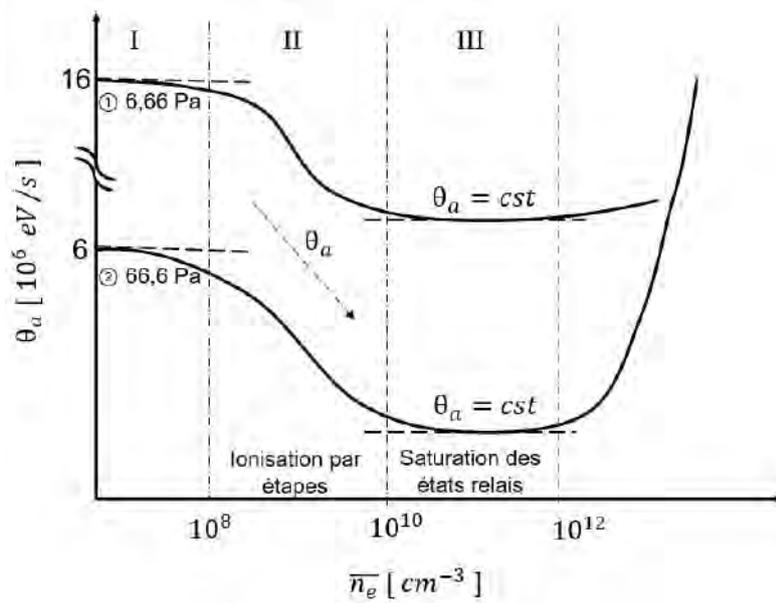


Figure 4.9 – Variation de la puissance moyenne absorbée par les électrons θ_a en fonction de la densité électronique moyenne \bar{n}_e sur le rayon R du plasma. Φ [12], \mathcal{O} [13] (Ar, $R=1,4$ cm, $\omega/2\pi = 144$ MHz)

Dans notre cas, la densité électronique moyenne mesurée sur le rayon du plasma, dans les conditions de la figure (4.8), est de l'ordre de $1.10^{11}cm^{-3}$. Nous sommes donc dans la zone III où θ_a est constante. Ceci explique pourquoi la température électronique reste constante et ce malgré l'augmentation de la puissance MO injectée dans la décharge (dans cette zone, \bar{n}_e ne dépend plus de θ_a et donc de T_e). Cependant, on voit que la densité électronique augmente avec la puissance, ce qui s'explique par la saturation des états relais responsables de l'ionisation par étapes. Dans ce cas, la création des paires électron-ion se fait essentiellement par l'ionisation directe provoquée par les électrons à plus hautes énergies dont le nombre augmente avec la puissance. Ce sont ces derniers les responsables de l'élévation de la densité électronique. Les électrons froids, ne participant pas ou très peu à l'ionisation, restent majoritaires dans la décharge, ce qui donne une température électronique constante dans le plasma malgré l'augmentation de la densité électronique. Des explications plus simples de ces phénomènes peuvent être obtenues en analysant les FDEE des plasmas étudiés. Ceci est l'objet de la prochaine section.

4.2.2.2 Effet de la puissance sur la fonction de distribution en énergie des électrons

La figure 4.10(a) montre l'influence de la puissance MO sur les FDEE mesurées dans des plasmas d'argon à 15 Pa. On peut voir que l'augmentation de la puissance a peu d'effet sur les formes globales des fonctions de distribution qui se rapprochent de la forme maxwellienne à plus basse énergie et s'en écartent légèrement au niveau de la queue à plus haute énergie. Comme on a pu le voir dans l'étude de l'influence de la pression sur les FDEE, les fonctions représentées sur la figure 4.10(a) décrivent des bi-maxwelliennes à deux températures électroniques. La figure 4.10(c) montre les températures des électrons chauds et froids mesurées à 80 et 195 W. L'accroissement de la densité électronique avec l'augmentation de la puissance est visible sur les FDEE représentées sur la figure 4.10(a). Cet effet se manifeste par l'augmentation avec la puissance de l'aire sous les FDEE, qui représente l'intégrale de la fonction de distribution utilisée dans la détermination de la densité électronique.

On peut voir également sur ces FDEE que les pentes entre V_f et V_p permettant de déterminer la température électronique sont quasiment parallèles entre elles. Cette observation conforte les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de la puissance sur la température électronique qui montre que celle-ci ne change pas avec l'augmentation de la puissance. Sur figure 4.10(b) sont représentées les valeurs du potentiel flottant et du potentiel plasma à différentes puissances. On voit sur cette figure que V_f et V_p sont constants sur la gamme de puissance étudiée, ce qui constitue un moyen mathématique permettant d'expliquer les faibles variations de la T_e avec l'augmentation de la puissance. En effet, d'après l'équation (2.4), la température électronique est calculée en divisant la valeur du courant au potentiel plasma par l'intégrale de la caractéristique $I(V)$ entre V_f et V_p . Dans les cas étudiés, la différence $V_p - V_f$ (qui détermine l'énergie moyenne des électrons récoltés par la sonde dans la partie exponentielle de la caractéristique courant-tension) reste constante malgré l'augmentation de la puissance, ce qui explique pourquoi la température électronique est maintenue constante. La différence constatée dans les valeurs des courants collectés dans cette zone en passant de 80 à 195 W nous renseigne sur la densité des électrons ayant une énergie cinétique moyenne égale à la température des électrons froids.

De manière succincte, l'influence de la puissance sur n_e et T_e peut être résumée par les termes suivants :

- la température électronique n'est pas affectée par l'augmentation de la puissance injectée dans la décharge ;
- l'énergie excédentaire due à l'augmentation de la puissance micro-onde est utilisée pour accroître la densité électronique du plasma et établir l'équilibre entre la création et la perte des électrons.

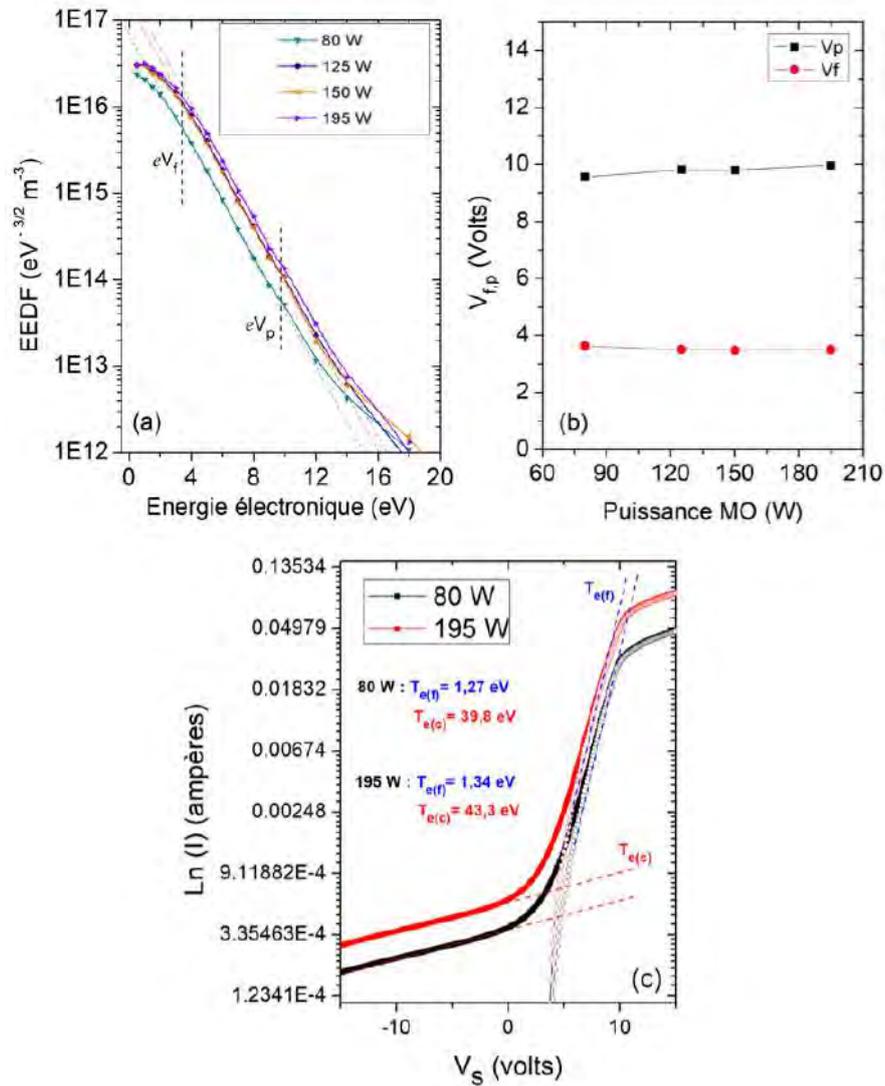


Figure 4.10 – (a) : fonctions de distribution en énergie des électrons à différentes puissances, mesurées à $z = 8,5$ cm dans des plasmas d'argon à 15 Pa. (b) : variation des potentiels V_p et V_f en fonction de la puissance. (c) : Effet de l'augmentation de la puissance sur I_s recolté par la sonde et le courant électronique I_e pour 80 et 195 W.

Globalement, les FDEE obtenues dans cette section se rapprochent plutôt bien de la distribution maxwellienne ce qui est en accord avec la littérature traitant des plasmas HF à pression intermédiaire. L'une des études permettant d'illustrer cela a été réalisée par Godyak [109] qui démontre que la FDEE s'approche de la maxwellienne à mesure que la puissance, la pression et la fréquence du champ électrique augmentent. Dans son travail, il compare la forme des FDEE mesurées dans des plasmas d'argon à 1 et à 10 mTorr (0,133 et 1,33 Pa) pour trois puissances (12, 50 et 200 W) et trois fréquences (3,4; 6,8 et 13,56 MHz), respectivement. Les résultats de son étude indiquent que la FDEE mesurée à 10 mTorr, 200 W et 13,56 MHz est la plus proche de la maxwellienne. Celle qui s'en

éloigne le plus est la FDEE dont les trois conditions opératoires sont les plus faibles (1 mTorr, 12 W et 3,4 MHz). L'auteur a également remarqué qu'à 10 mTorr, 200 W et 13,56 MHz la température électronique est plus faible que dans les autres cas, tandis que la densité en est la plus élevée. Il attribue ces observations à l'augmentation des collisions électron-électron à 10 mTorr, 200 W et 13,56 MHz qui force la fonction de distribution à rester proche de la maxwellienne.

4.2.2.3 *Influence de la puissance micro-onde incidente sur la puissance déposée à la surface du substrat*

La figure 4.11(a) présente les tracés de températures mesurées à 15 Pa pour 80, 125 et 165 W. Ces courbes montrent clairement que dans les trois cas, la température atteinte au bout de 180 s d'exposition au plasma augmente avec la puissance. En effet, à 80 W, la température maximale du substrat est d'environ 40°C, tandis qu'à 165 W, elle atteint 73°C pour une même durée d'exposition. On peut remarquer également que la dynamique de refroidissement (phase plasma OFF) est plus lente à puissance élevée à cause de la forte puissance emmagasinée dans le substrat pendant la phase de chauffage (plasma ON). Cet effet est accentué par l'élévation de la température du gaz avec la puissance, qui contribue à ralentir les échanges convectifs entre le substrat et le gaz. Il est également intéressant de voir que dans les 30 premières secondes d'exposition, la pente donnant accès à la puissance P_s absorbée par le substrat est la même pour les trois puissances montrées sur la figure 4.11(a). Cette observation renseigne sur la durée minimale d'exposition permettant d'obtenir des résultats exploitables. Autrement dit, pour que les pentes soient facilement distinguables, il est important d'effectuer la mesure de température pendant une durée suffisamment longue sans atteindre la phase stationnaire.

Sur la figure 4.11(b) est montrée l'évolution de la puissance déposée par le plasma à la surface du substrat en fonction de la variation de la puissance MO de la décharge. Les contributions dues aux bombardements électronique et ionique ainsi qu'à la recombinaison électron-ion à la surface sont également montrées. Comme on peut le voir, la puissance mesurée par la méthode de la variation temporelle de la température s'ajuste assez bien avec la somme des différentes contributions obtenues par calcul en utilisant les résultats de la sonde de Langmuir.

Cette étude montre que la recombinaison électron-ion à la surface constitue le phénomène majoritaire du chauffage du substrat. Les bombardements électronique et ionique restent minoritaires du fait que la surface est au potentiel flottant, cela limite l'énergie cinétique des particules chargées sur la surface. On peut aussi voir que la puissance déposée par le plasma évolue de façon linéaire avec la puissance MO ce qui s'explique par l'augmentation de la densité électronique avec la puissance comme on a pu le voir sur la figure (4.8). Pour mieux comprendre cette tendance, il convient de remarquer que

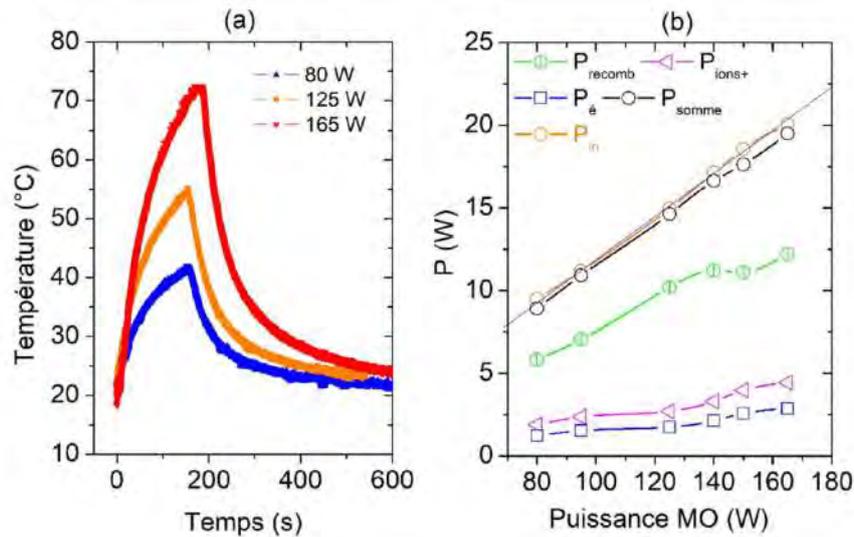


Figure 4.11 – Influence de la puissance MO sur : (a) les températures des deux phases ON et OFF du plasma et (b) les puissances déposées à la surface du substrat. Conditions de mesures : 15 Pa, $z = 8,5$ cm et $r = 0$.

les équations régissant les différents termes (P_e , P_{ion} , P_{recomb}) dépendent essentiellement de T_e et n_e . Comme T_e ne varie que très peu avec la puissance, la tendance de P_{in} ne suit alors que celle de n_e qui croît en augmentant la puissance.

La pente de la droite donnée par ajustement de la courbe de P_{in} (figure 4.11(b)) permet de définir un rapport constant entre la puissance MO incidente et la puissance déposée à la surface. Dans les conditions de cette étude ($r = 0$, $z = 8,5$ cm et $p = 15$ Pa), la valeur de cette pente est de 0,127 ($r^2 = 0,99$). Ce résultat indique que 12,7% de la puissance fournie par le générateur arrive à la surface du substrat. Le reste de la puissance est dissipé dans le maintien de la décharge, perdue par recombinaison électron-ion sur les parois du réacteur et par rayonnement.

4.2.2.4 Tracé de Boltzmann modifié : influence de la puissance

L'effet de la puissance sur les intensités relatives des raies d'argon et sur les tracés de Boltzmann conventionnel et modifié qui en résultent est représenté sur la figure (4.12). On peut remarquer sur les tracés conventionnels figure 4.12(a) que la dispersion des points de mesure est moins importante que celle obtenue lors de l'étude à pression variable. De plus, pour une même transition, on voit que pour les états excités à basse énergie (figure 4.12(c)), la variation de la puissance affecte très peu le terme logarithmique du tracé de Boltzmann. Cet effet se manifeste par la répartition des points de mesure par zones de quatre valeurs correspondant aux quatre puissances étudiées dont les écarts au niveau du terme logarithmiques sont faibles. Concernant les états à plus haute énergie, des dispersions légèrement plus importantes sont visibles sur les nuages de points mesurés

pour une même transition à puissance variable. Ceci est dû aux faibles variations de l'intensité de la raie à 15,02 eV et à l'élévation de celle à 14,84 eV avec l'augmentation de la puissance, comme on peut le voir sur la figure 4.12(d).

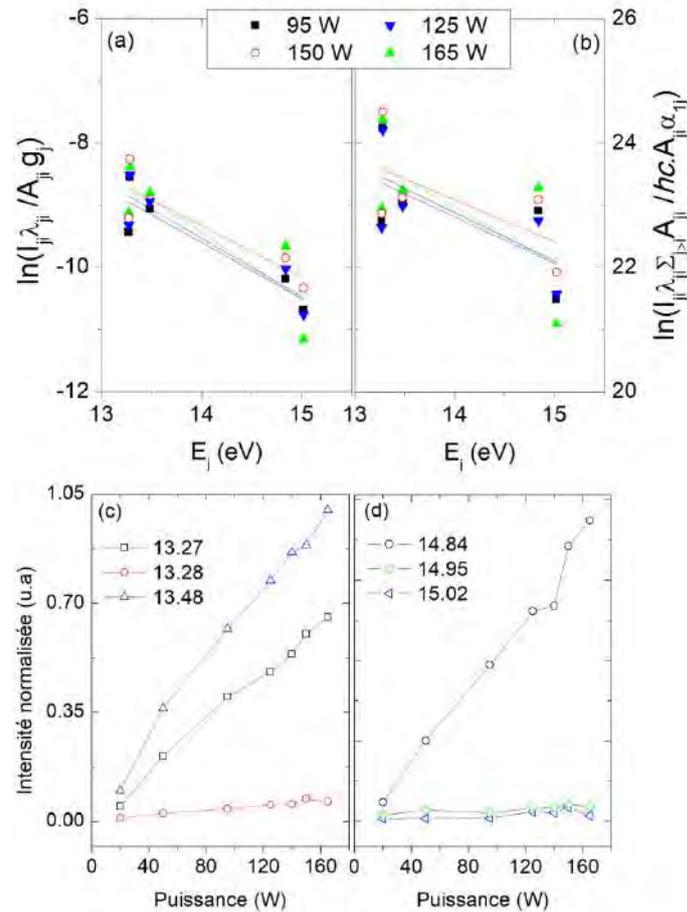


Figure 4.12 – Effet de la puissance micro-onde sur : (a) les tracés de Boltzmann conventionnels, (b) les tracés de Boltzmann modifiés, (c) et (d) les intensités spectrales des raies utilisées dans le calcul.

Il faut noter que la dispersion de ces deux états est également favorisée par leurs faibles intensités d'émission qui rend l'erreur commise sur la valeur du terme logarithmique de la formule du tracé conventionnel plus importante. La figure (4.12) montre les tracés de Boltzmann modifiés correspondant aux mêmes conditions de pression et de puissance MO considérées dans les tracés conventionnels. On peut voir sur cette figure que dans le TB modifié, les écarts entre les nuages de points correspondant aux raies à basses énergies deviennent importants, notamment le nuage formé par la raie à 13,28 eV qui s'écarte un peu plus de ceux des raies à 13,27 et 13,48 eV. Ceci est également le cas pour les points issus des raies à 14,95 et 15,02 eV pour lesquelles l'écart entre les termes logarithmiques

s'agrandit dans les tracés modifiés.

Les écarts constatés lors du passage du TB conventionnel au TB modifié sont la conséquence de l'ajout des termes $\sum_{j>i} A_{ji}$ qui rendent la valeur du logarithme plus sensible aux petites variations de l'intensité d'émission.

Sur la figure (4.13) sont montrées les variations de la température électronique et de la température d'excitation en fonction de la puissance. Les deux températures sont comparées aux résultats de la sonde de Langmuir.

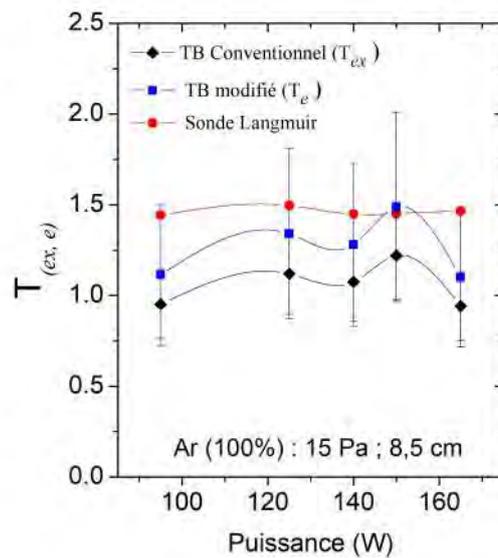


Figure 4.13 – Comparaison entre les résultats des tracés de Boltzmann conventionnels et modifiés et les températures électroniques mesurées par la sonde de Langmuir pour différentes puissances micro-ondes. Conditions : $p = 15 \text{ Pa}$, $r = 0$ et $z = 8,5 \text{ cm}$.

On peut voir sur ces tracés que la température d'excitation est la plus faible des trois températures. Ceci s'explique par l'écart à l'équilibre des états excités utilisés pour l'étude comme on a pu le voir dans la section dédiée à l'étude de l'influence de la pression sur les tracés de Boltzmann. La température électronique obtenue par le tracé modifié est plus proche de celle mesurée par la sonde de Langmuir. Ce dernier résultat est plutôt attendu du fait que le TB modifié tient compte de l'écart à l'équilibre de Boltzmann des états excités. En effet, la prise en compte de l'équation décrivant l'équilibre corona (Eq.3.21) dans les mécanismes de peuplement des états excités permet de mieux décrire la relation liant les densités de ces derniers aux processus d'excitation par impact électronique direct. On voit également que, contrairement aux résultats de la figure (4.7) (étude à pression variable), les courbes de la figure (4.13) indiquent que T_e obtenue par le TB modifié est inférieure à la température électronique mesurée par la sonde. Toutefois, un rapprochement des deux températures est visible autour de 150 W. De manière générale,

et compte tenu des barres d'erreurs, la température électronique obtenue en modifiant le tracé de Boltzmann reste proche de celle mesurée par la sonde de Langmuir.

4.2.3 Calcul de la densité électronique

Dans cette section, nous allons présenter les résultats de la méthode de détermination de la densité électronique développée dans la section (3.3). Pour rappel, cette méthode est basée sur la combinaison des résultats de la mesure de la puissance P_{in} déposée par le plasma à la surface d'un substrat en verre et les résultats de la méthode du tracé de Boltzmann modifié. La relation entre P_{in} , T_e et n_e permettant cela est donnée par l'équation (3.14). Les conditions de validité de cette méthode sont résumées dans la section (3.3).

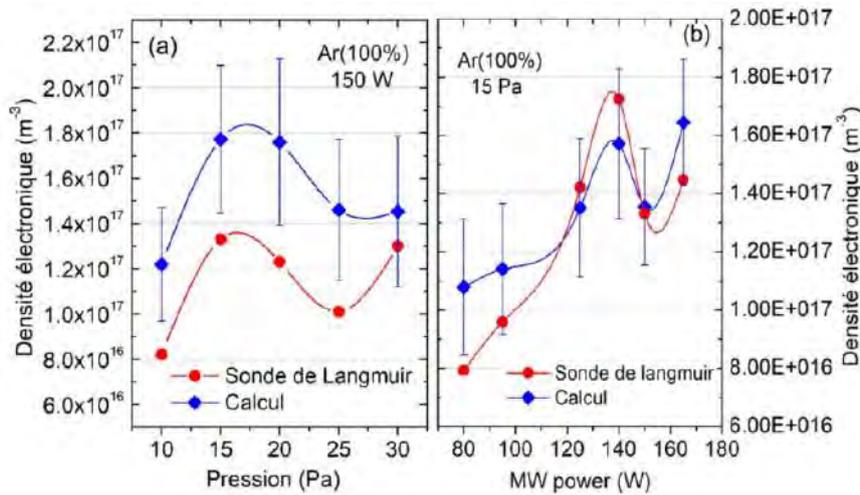


Figure 4.14 – Comparaison des densités électroniques calculées par l'Eq.(3.14) avec celles mesurées par la sonde de Langmuir : influence de la pression (a) et de la puissance micro-onde (b).

La figure (4.14) montre les résultats de calcul de la densité électronique par l'équation (3.14) comparés aux mesures de la sonde de Langmuir. La température électronique utilisée dans le calcul est déterminée par le tracé de Boltzmann modifié. Les barres d'erreur sont calculées par la loi de propagation de l'incertitude. Cette méthode permet de déterminer l'incertitude maximale commise sur une grandeur calculée (n_e dans notre cas) à partir de valeurs mesurées (P_{in} et T_e) dont la relation est décrite par une fonction mathématique (Eq.(3.14)). Le principe consiste à effectuer des dérivées partielles par rapport à toutes les variables de la fonction. Chaque dérivée partielle (appelées aussi coefficients de sensibilité) caractérise l'influence de la grandeur mesurée sur la valeur de la grandeur calculée. Cette méthode considère que de petites variations des grandeurs mesurées s'accompagnent de petites variations de la grandeur calculée. La formule utilisée dans notre cas est la suivante :

$$\frac{\Delta n_e}{n_e} = \left| \frac{\partial n_e(P_{in}, T_e)}{\partial P_{in}} \right| \times \frac{\Delta P_{in}}{P_{in}} + \left| \frac{\partial n_e(P_{in}, T_e)}{\partial T_e} \right| \times \frac{\Delta T_e}{T_e} \quad (4.8)$$

Pour déterminer cette erreur, il est nécessaire de connaître les erreurs relatives de P_{in} et de T_e qui sont considérées respectivement égales à 10 % et 35% (calculées dans la section (4.2.1.4)).

On peut voir sur la figure (4.14) que les densités électroniques calculées par cette méthode se rapprochent assez bien des mesures de référence obtenues par la sonde de Langmuir. Les écarts entre les valeurs calculées et mesurées restent acceptables compte tenu des barres d'erreurs. L'influence de la pression et de la puissance micro-onde de la décharge sur la valeur de n_e décrivent des tendances similaires à celles obtenues par la sonde. Cette méthode peut être utile quand l'endroit de mesure est inaccessible par la sonde de Langmuir ou encore quand l'expérimentateur ne dispose pas d'outil permettant une mesure directe de la densité électronique.

Il est également possible d'utiliser l'équation (3.14) pour remonter à la puissance P_{in} connaissant les valeurs locales de n_e et de T_e .

4.2.4 Évolutions spatiales des paramètres plasmas

4.2.4.1 Variations radiales de n_e et T_e

Les variations spatiales des paramètres du plasma ont un impact important sur l'homogénéité des traitements. Dans la plupart des procédés utilisant le plasma, on cherche à obtenir une meilleure répartition des grandeurs caractéristiques de la décharge afin d'assurer des traitements homogènes en surface et en volume. Les deux grandeurs qui sont généralement étudiées pour quantifier cette homogénéité sont la température et la densité électronique. Globalement, T_e et n_e décroissent en s'éloignant de la zone de génération du plasma à cause de l'atténuation de l'intensité du champ électrique lié à la décharge. Dans les zones à faible champ, il y a très peu de création de couple électron-ion à cause des faibles collisions. On a dans ce cas un plasma de diffusion où la perte des particules chargées (essentiellement vers les parois) est plus importante que la création.

La distribution radiale de la densité électronique est gérée par les phénomènes de diffusion qui résultent des gradients de densité entre le centre de la décharge et les parois du réacteur. Le problème se ramène donc à l'équation de continuité qui relie les variations temporelles et spatiales de la densité au terme collisionnel qui contient la création (ionisation) et la perte (diffusion et recombinaison dans le volume) des particules chargées. Dans notre cas, les plasmas sont hors de l'équilibre thermodynamique à faible taux d'ionisation. Le terme collisionnel dans ces conditions peut se réduire à l'ionisation directe par impact électronique pour la création, et à la diffusion pour les pertes (l'ionisation

par étapes et les recombinaisons en volume sont faibles dans nos conditions de pression). En régime stationnaire, les pertes par diffusion se trouvent donc strictement compensées par l'ionisation en volume par impact électronique direct.

Les modes de diffusion dépendent des densités électronique et ionique. A très faibles densités, la diffusion des électrons et celle des ions sont indépendantes l'une de l'autre. On parle de diffusion libre. En effet, la mobilité des électrons étant plus élevée que celle des ions, leur vitesse de diffusion est plus importante. Cette différence de mobilité crée un champ de charge d'espace engendré par l'écart à la neutralité. Pour des densités plus grandes (de l'ordre de 10^{14} m^{-3}), le champ électrique de charge d'espace accélère la diffusion des ions et ralentit celle des électrons [91]. Ceci est possible grâce à l'augmentation des forces de rappel électrique avec l'augmentation de la densité, qui tendent à égaliser les flux électronique et ionique à la paroi. Ce phénomène est connu sous le nom de la diffusion ambipolaire, pour lequel les électrons et les ions sont caractérisés par un seul et même coefficient de diffusion.

La figure 4.15(a) montre les distributions radiales de la densité électronique mesurées par la sonde de Langmuir à différentes pressions pour une puissance MO de 150 W. Sur cette figure, on peut voir que la densité électronique décroît d'un facteur 20 en allant du centre de la décharge vers les parois du réacteur. Cette décroissance est due aux phénomènes de diffusion qui se mettent en place dans le plasma. Pour savoir si

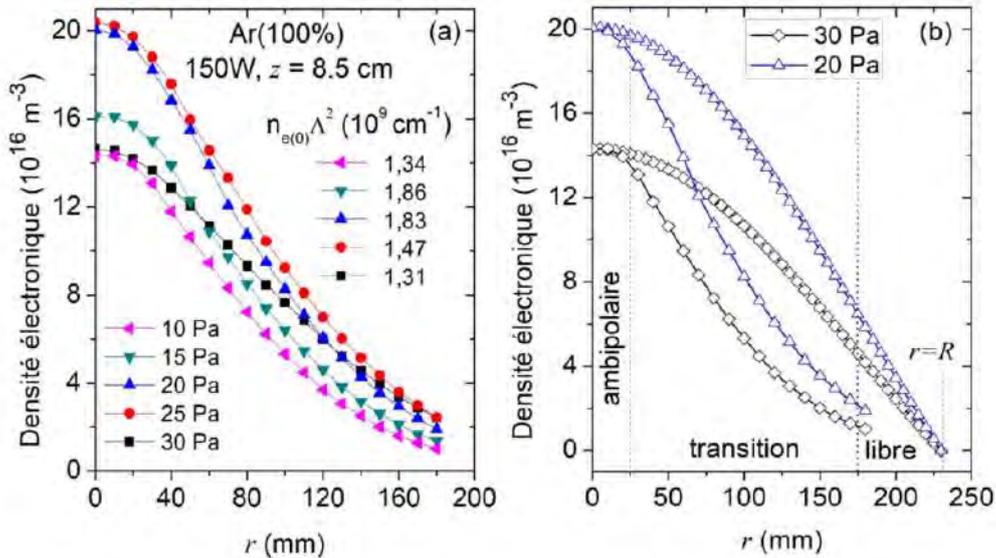


Figure 4.15 – Distributions radiales de la densité électronique pour différentes pressions à 150 W (a). Comparaison entre les profils radiaux de la densité électronique mesurée par la sonde et calculée par l'Eq.(4.12) en supposant la diffusion ambipolaire parfaite (b), pour $p = 20$ et 30 Pa à 150 W.

nos plasmas sont en régime de diffusion ambipolaire ou non, nous pouvons utiliser la

condition de densité, définie par Moisan *et al.* [91] qui stipule ce qui suit : Pour que la diffusion ambipolaire ait lieu dans un plasma, il faut que

$$n_{e(0)}A^2 > 10^7 \text{ cm}^{-1} \quad (4.9)$$

où $n_{e(0)}$ est la densité électronique sur l'axe de la décharge ($r=0$) et A la longueur caractéristique de diffusion qui se calcule, dans le cas d'une décharge cylindrique de rayon R et de hauteur h , par la formule suivante [110] :

$$\frac{1}{A^2} = \left(\frac{3,14}{h}\right)^2 + \left(\frac{2,405}{R}\right)^2 \quad (4.10)$$

Si l'on ne s'intéresse qu'à la diffusion dans la direction radiale, on obtient

$$A = \left(\frac{R}{2,405}\right) = \left(\frac{0,23}{2,405}\right) \quad (4.11)$$

On peut remarquer que A ne dépend que des dimensions géométriques du plasma. Dans notre cas, nous avons considéré que le plasma occupe tout le rayon du réacteur ($R=23$ cm). Les valeurs de $n_{e(0)}A^2$ obtenues dans les conditions de cette étude sont présentées sur la figure 4.15(a). On voit que ces valeurs dépassent très largement la valeur minimale pour laquelle la diffusion ambipolaire se met en place dans le plasma. Toutefois, il est commun de rencontrer des situations où les deux modes de diffusion, libre et ambipolaire, coexistent. Généralement, la diffusion ambipolaire est satisfaite au voisinage immédiat de l'axe de la décharge, tandis que plus loin, près des parois, le plasma s'approche du mode de diffusion libre. Dans la zone intermédiaire, un régime de transition entre le mode ambipolaire et libre peut avoir lieu (comme montré sur la figure 4.15(b)). Dans notre cas, les trois modes cités ci-dessus sont présents simultanément comme l'attestent les courbes $n_e(r)$ présentées sur la figure 4.15(a). Pour vérifier cela, il est possible d'utiliser la relation décrivant la distribution radiale de la densité électronique dans le cas d'une diffusion ambipolaire parfaite où les coefficients de diffusion électronique et ionique sont identiques et indépendants de r :

$$n_e(r) = n_{e0}(r) B_{r0}\left(2,405 \frac{r}{R}\right) \quad (4.12)$$

La comparaison des résultats fournis par cette équation et les mesures obtenues par la sonde de Langmuir permettent d'identifier le mode de diffusion correspondant à chaque zone. Dans l'équation 4.12, B_{r0} est la fonction de Bessel de première espèce et d'ordre zéro. Le chiffre 2,405 correspond à la première racine de B_{r0} .

L'implémentation de l'équation (4.12) en utilisant les densités électroniques mesurées sur l'axe ($r=0$) de la source à 20 et 30 Pa donne les résultats de la figure 4.15(b). On distingue clairement sur cette figure qu'au voisinage de l'axe, le régime ambipolaire est satisfait (bon ajustement entre les mesures et le calcul). La condition d'égalité entre les

coefficients de diffusion électronique (D_e) et ionique (D_i) est donc remplie. Dans la zone intermédiaire, entre l'axe et la paroi (zone de transition), un écart assez important est visible entre les densités mesurées et calculées. Cela indique que D_e et D_i sont différents ce qui est caractérisé par l'apparition d'un écart à la neutralité du plasma ($n_i = C n_e$), où n_i est la densité ionique et C un paramètre dépendant de la charge d'espace. A la fin de la zone de transition (à proximité de la paroi), l'écart à la neutralité devient plus important au point de rendre la diffusion des électrons complètement découplée de celle des ions (diffusion libre).

La Figure (4.16) montre les variations radiales de la température électronique pour différentes pressions du gaz à 150 W. On revoit sur cette figure la décroissance de la température électronique avec l'augmentation de la pression du gaz observée dans la section (4.2.1.1) : cas d'une décharge obéissant à la loi d'échelle. Concernant l'effet de la distance radiale sur T_e , une légère baisse de celle-ci en allant du centre de la décharge vers la paroi de l'enceinte a été enregistrée, avec un rapport constant de 1,2 pour toutes les pressions étudiées. Cette tendance est caractéristique des décharges fonctionnant dans des conditions opératoires similaires aux nôtres [111, 112].

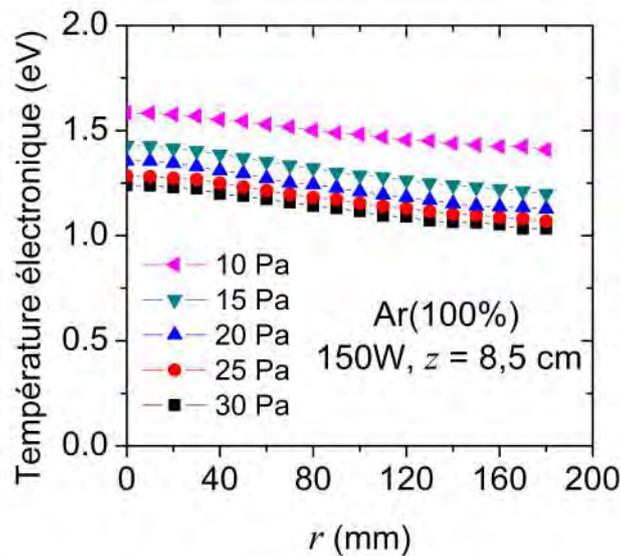


Figure 4.16 – Variation radiale de la température électronique à différentes pressions pour une puissance MO de 150 W.

4.2.4.2 Évolution de la FDEE en fonction de la distance radiale

Nous venons de voir l'influence de la distance radiale sur la température et la densité électroniques des plasmas d'argon étudiés. Les effets observés sur ces deux grandeurs se répercutent de manière directe sur les fonctions de distribution en énergie des électrons.

Les figures 4.17(a), (b) et (c) représentent les évolutions radiales ($r=0, 100$ et 180 mm) des FDEE mesurées à différentes pressions (15, 20 et 30 Pa) pour $z=8,5$ cm. La décroissance

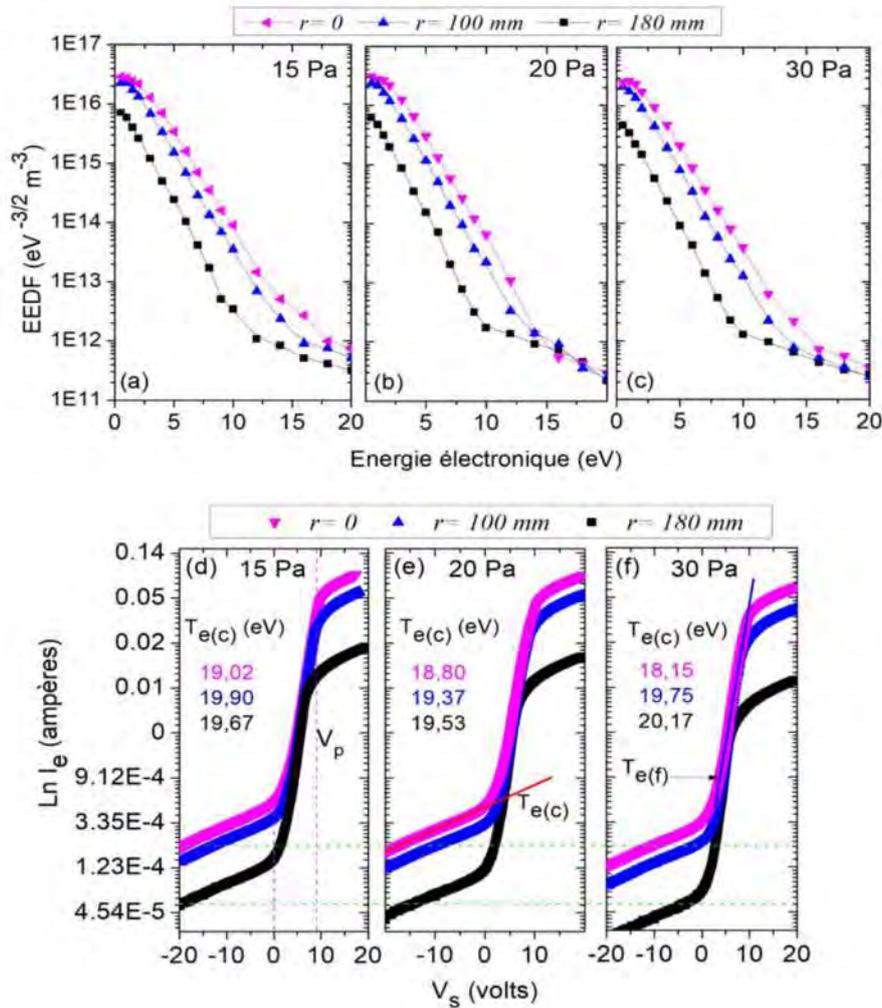


Figure 4.17 – Variations de la FDEE en fonction de la distance radiale (a), (b), (c) et des courants électroniques (d), (e), (f) pour trois distances et trois pressions (puissance MO : 150 W).

radiale de la densité électronique peut se voir dans la diminution de l'aire sous les courbes qui représente l'intégrale de la fonction de distribution permettant de calculer n_e . Cette tendance à la décroissance est clairement visible sur la partie des courbes correspondant aux électrons froids ($< 11,5$ eV). Concernant la queue à plus haute énergie, associée aux populations des électrons chauds, les FDEE à elles seules ne montrent pas de réelles différences entre les courbes d'une même pression en fonction de la position. Il est donc difficile d'en conclure de manière directe l'effet de cette partie sur la densité électronique des électrons chauds du plasma (la variation de pression est faible). Pour mieux rendre compte de l'influence des électrons chauds sur la densité et la température électronique, des tracés du courant électronique en fonction de la position radiale ont été effectués (voir

figures 4.17(d), (e) et (f)). Ces courbes révèlent la décroissance du nombre d'électrons chauds en partant de l'axe de la décharge vers les parois de l'enceinte qui se manifeste par la réduction du courant électronique entre les positions 0 et 180 mm.

Il est également possible de voir sur la globalité des courbes représentatives du courant électronique que celui-ci diminue lorsque la pression augmente (à partir des deux droites vertes en pointillés pour constater la baisse du courant entre les trois figures lesquelles (d), (e) et (f)). Il s'en dégage la tendance générale de la densité électronique qui décroît en fonction du rayon comme il a été montré sur la figure 4.15(a) précédente.

Les tracés représentant les FDEE en fonction de la position radiale permettent également d'expliquer les courbes de $T_{e(r)}$ présentées sur la figure (4.16). En effet, la température électronique est directement liée à la pente du corps de la fonction de distribution correspondant aux électrons froids ($T_{e(f)}$). On voit clairement que cette pente est légèrement petite à 180 mm, ce qui donne une température électronique plus faible à cette position comparée à celle enregistrée sur l'axe. Une deuxième manière, plus simple, de voir la baisse de T_e en fonction du rayon consiste à suivre la variation de la pente entre 0 volt et V_p du tracé logarithmique du courant électronique. L'inverse de cette pente correspond exactement à la température des électrons froids du plasma. Comme visible sur les tracés du courant électronique (voir notamment la courbe noire de la figure 4.17(a)), la pente est légèrement plus abrupte en s'éloignant de l'axe.

Sur les graphiques (a), (b) et (c) de la figure (4.17) sont montrées les valeurs de la température des électrons chauds ($T_{e(c)}$) correspondant aux trois pressions et aux trois positions étudiées. Comme première constatation, on peut voir que la température des électrons chauds au niveau de l'axe ($r=0$) décroît avec l'augmentation de la pression. A $r=100$ mm de l'axe, elle est quasi-constante pour les trois pressions, tandis qu'à 180 mm, elle varie très peu entre 15 et 20 Pa et ré-augmente à 30 Pa. On peut voir aussi, qu'à pression constante, il y a une tendance à l'augmentation de $T_{e(c)}$ en fonction de la distance par rapport à l'axe. Finalement, la forte baisse de la densité électronique en fonction de la distance radiale est due à la diminution des électrons chauds à mesure que l'on s'éloigne de l'axe de la décharge. La légère baisse de la température électronique en fonction de r est due à l'élévation de la température des électrons chauds qui maintiennent l'ionisation du gaz pour compenser les pertes vers la paroi.

4.2.4.3 Variations axiales de la densité et de la température électroniques

Dans cette partie, la température électronique est déterminée par le tracé de Boltzmann modifié et la densité électronique par la combinaison des résultats de cette dernière méthode avec la mesure de la puissance P_{in} déposée par le plasma à la surface du

substrat. La configuration de notre réacteur ne permettant pas d'effectuer des mesures de sonde suivant l'axe azimutal de la source, nous n'allons donc pas présenter l'effet de la position axiale sur les FDEE.

La figure 4.18(a) montre les courbes de la température du substrat pendant les phases de chauffage et de refroidissement de celui-ci, pour les trois positions azimutales étudiées ($z = 3,5$; $8,5$ et $13,5$ cm). Comme on pourrait s'y attendre, la température maximale est obtenue à $z = 3,5$ cm. Celle-ci décroît au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la source (elle décroît de 47,5% entre les positions $z = 3,5$ et $z = 13,5$ cm). Au plus près de la source, la puissance déposée à la surface du substrat est égale à 44,89 W, soit environ 30% de la puissance totale injectée dans la décharge, comme on peut le lire sur la figure 4.18(b). L'évolution de P_{in} selon l'axe de la source décrit une fonction exponentielle décroissante avec une baisse abrupte observable entre les positions $z = 3,5$ cm et $z = 8,5$ cm. En revanche, une décroissance plus douce est visible entre les positions $z = 8,5$ cm et $z = 13,5$ cm. Des constatations similaires sont observables au niveau de la densité et de la température électroniques. Comme on peut le voir sur la figure 4.18(c), ces deux grandeurs suivent également des décroissances exponentielles sur l'axe azimutal de la source. Un écart d'environ une décade est enregistré sur la densité électronique qui décrit une décroissance nettement plus proche de celle de la puissance P_{in} . Concernant la température électronique, une chute de 1 eV entre 3,5 cm et 13,5 cm est visible sur la figure 4.18(c).

Des tendances similaires aux nôtres ont été montrées par Sugai *et al.* [113] dans le cas d'un plasma d'onde de surface (2,45 GHz) fonctionnant à quelques Pascals. Les auteurs ont comparé les évolutions axiales de la densité électronique, de la température électronique et du champ électrique de la décharge selon que le plasma est « sous-dense » ($n_e < n_c$), ou « sur-dense » ($n_e > n_c$). Les deux plasmas ont été obtenus à la même pression en augmentant la puissance micro-onde de la décharge de 450 à 1400 W. Dans le cas du plasma sur-dense, les auteurs montrent :

- une augmentation de n_e entre les positions $z = 1$ cm et $z = 3$ cm correspondant respectivement à des densités égales à 1.10^{17} et $5.10^{17} m^{-3}$. Dans cette zone du plasma, des décroissances de la température électronique et du champ électrique sont observées.
- Pour des valeurs de $z > 3$ cm, la densité électronique décroît de façon exponentielle, le champ électrique de la décharge devient nul et la température électronique tend à décroître légèrement en s'éloignant de la source.

Des phénomènes strictement antagonistes sont observés dans le plasma sous-dense. Dans les conditions de la figure (4.18), nous sommes en présence d'un plasma sur-dense dans lequel la densité critique est largement dépassée. L'épaisseur de pénétration de l'onde électromagnétique dans le plasma est donc très réduite par la forte valeur de la densité électronique. Par conséquent, les électrons sont chauffés dans une zone très réduite de la décharge au voisinage immédiat de la source. En augmentant la distance z par rapport à celle-ci, les électrons ne sont soumis qu'aux forces de diffusion qui les

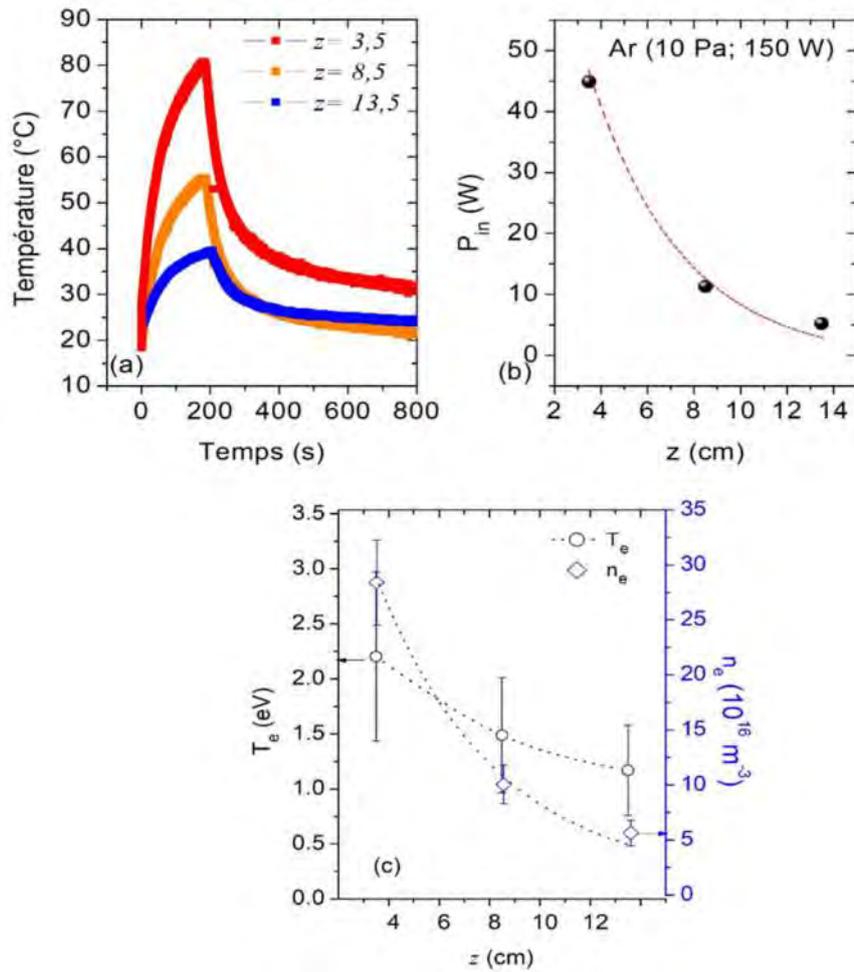


Figure 4.18 – Variations axiales de la température du substrat pendant les phases (On) et (Off) du plasma (a), de la puissance P_{in} déposée à sa surface (b) et de la température et la densité électroniques (c) dans un plasma d'argon à 10 Pa et 150 W.

poussent vers les parois du réacteur dans toutes les directions. Ceci explique la baisse des deux grandeurs n_e et T_e en fonction de la distance axiale.

4.3 Dans les plasmas d'argon-oxygène

Dans cette section, nous allons nous intéresser à la caractérisation des plasmas générés dans un mélange gazeux contenant 90% d'argon et 10% de dioxygène. Comme ce qui a été fait pour les plasmas d'argon présentés dans les sections précédentes, l'effet des conditions opératoires de pression et de puissance et celui des ions négatifs seront discutés. Pour comprendre la différence entre les plasmas d'argon et d'argon-oxygène, nous essayerons, quand cela est possible, de faire des comparaisons entre les résultats et de montrer les différences entre les deux gaz.

4.3.1 Les ions négatifs et l'électronégativité du plasma

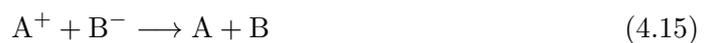
Dans les plasmas contenant des gaz électronégatifs, les ions négatifs sont essentiellement créés par attachement électronique (capture d'un électron par une espèce neutre du plasma). Ce processus se produit lors de la collision d'un électron libre avec une molécule (O_2 par exemple), provoquant la dissociation de cette dernière. A la suite de la collision, il se crée un atome neutre et un ion négatif suivant la réaction suivante :



L'ion négatif peut perdre son électron excédentaire suite à une collision avec un électron (détachement électronique) en produisant un neutre et deux électrons :



ou encore par neutralisation mutuelle suite à une collision avec un ion positif pour donner deux atomes neutres :



Il y a donc trois charges à considérer dans le plasma : les électrons, les ions positifs et les ions négatifs. Dans ce type de décharges, la vitesse de Böhm, l'épaisseur de la gaine et le potentiel flottant dépendent de l'électronégativité du plasma et de la température des ions négatifs qui, comme les électrons, subissent l'effet du champ électrique [114]. Toutefois, contrairement aux électrons, très peu d'entre eux arrivent à franchir la gaine provoquée par les ions positifs au niveau des parois à cause de leur masse plus importante. Ils se retrouvent donc confinés dans le volume de la décharge [115]. Ceci est d'autant plus vrai que l'électronégativité du plasma est faible. Cependant, il existe des situations où les ions négatifs peuvent quitter la décharge, notamment en présence d'une surface polarisée « très » positivement par rapport au potentiel plasma. C'est le cas de la partie qui correspond à la saturation électronique de la caractéristique courant-tension de la sonde de Langmuir. Il est également possible que les ions négatifs franchissent la gaine ionique des parois quand ils sont créés à proximité d'une surface polarisée en dessous du

potentiel flottant (substrat de dépôt ou de gravure par exemple). Dans une telle situation, ils sont propulsés de la surface et accélérés dans le volume du plasma. Si leur énergie est suffisante, ils finiront par atteindre les parois du réacteur.

Il a été montré dans la littérature que le comportement d'un plasma électronégatif dépend essentiellement de la valeur de son électronégativité. Celle-ci est définie par le rapport entre la densité des ions négatifs n_- et la densité électronique n_e ($\alpha = n_- / n_e$). Pour des plasmas à faible électronégativité, les ions négatifs sont confinés dans le volume de la décharge par le champ électrique ambipolaire [116]. Pour certaines applications en microélectronique [117], en traitement de surfaces [118] ou en propulsion spatiale, on cherche à augmenter le flux des ions négatifs à la surface pour améliorer l'efficacité du plasma. Oudini *et al.* [114] ont montré que ceci est possible quand la valeur de α est supérieure à 10^3 . En revanche, quand l'électronégativité est inférieure à 50, les auteurs montrent que les ions négatifs n'atteignent plus l'électrode de masse (sur laquelle est posé le substrat). Ces derniers sont en fait neutralisés dans le volume de la décharge par recombinaison ionique afin de maintenir la neutralité du plasma. Dans ces conditions, les auteurs démontrent que la formule classique de la vitesse de Böhlm reste valide. De plus, à très faible électronégativité (inférieure à 5), ils montrent que le potentiel plasma présente un profil similaire à celui obtenu en l'absence d'ions négatifs.

Pour diagnostiquer les plasmas d' ArO_2 dans la suite de cette section, il est alors essentiel d'avoir un ordre de grandeur de l'électronégativité des plasmas étudiés. Pour ce faire, nous avons supposé que la neutralité du plasma est satisfaite, ce qui nous permet d'écrire que $n_+ = n_e + n_-$, où n_+ est la densité des ions positifs obtenue par les mesures de sonde de Langmuir. Sur la figure (4.19) sont montrées les variations de l'électronégativité et des densités (n_+ , n_e , n_-) en fonction du rayon de la décharge dans le cas d'un plasma d' ArO_2 à 150 W et 15 Pa. Les zones de création et de perte des ions négatifs peuvent être déduites de la distribution radiale des densités électroniques et ioniques présentées sur la figure (4.19). Dans la région centrale de la décharge (I), les ions négatifs sont majoritairement neutralisés par les ions positifs dont la densité est très élevée (le détachement par impact électronique et le photo-détachement sont négligeables [119]). Dans cette zone, la densité électronique reste supérieure à celle des ions négatifs et l'électronégativité de la décharge est constante sur un rayon d'environ 10 cm avec une faible valeur de 0,65. A mesure qu'on s'approche de la paroi (II), la densité électronique décroît et celle des ions négatifs tend à se stabiliser en engendrant une augmentation de l'électronégativité. Ce comportement est similaire à celui décrit par Chabert *et al.* [120]. Toutefois les valeurs de α qu'ils obtiennent sont 10 fois plus élevées que les nôtres étant donné que leurs décharges sont obtenues dans un gaz purement électronégatif (SF_6). Au plus près de la paroi, la densité électronique est très faible devant celle des ions négatifs qui tend à égaler celle des ions positifs ($n_+ \approx n_-$) pour maintenir

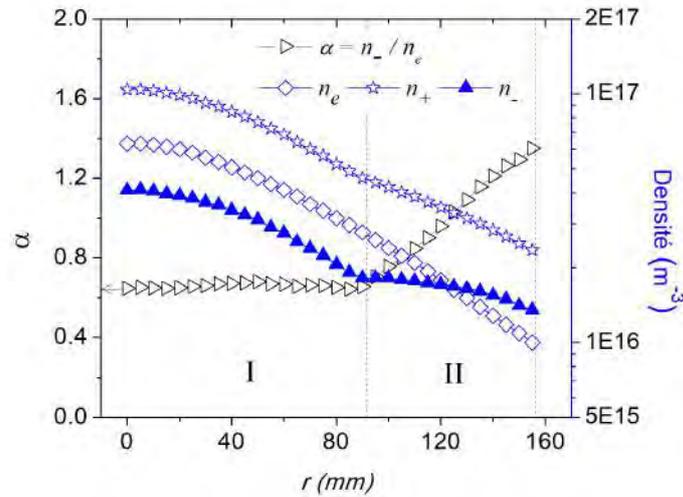


Figure 4.19 – Variation de l'électronégativité et des densités (n_+ , n_e , n_-) en fonction de la distance radiale dans un plasma d'ArO₂ à 150 W et 15 Pa.

la neutralité du plasma.

De façon générale, bien que l'électronégativité varie en fonction de la distance radiale, sa valeur reste très faible ($\alpha < 2$) pour que des changements significatifs soient observables au niveau des profils radiaux du potentiel plasma et du potentiel flottant (voir la figure (4.20)). Nous considérons dans la suite que la théorie classique de la sonde de

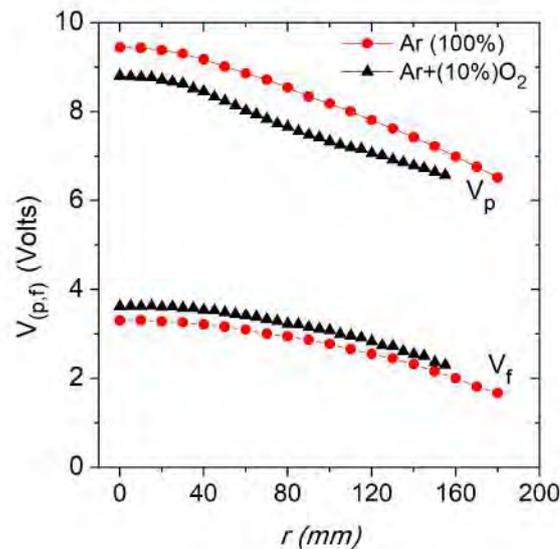


Figure 4.20 – Comparaison des profils radiaux du potentiel plasma et du potentiel flottant dans le cas de l'argon pur (cercle) et de l'ArO₂ (triangle). Conditions plasma : 15 Pa, 150 W.

Langmuir reste valide dans le cas des plasmas dont les électrons constituent la charge négative majoritaire (faible électronégativité). Toutefois, il est difficile de définir la valeur exacte de l'électronégativité qui satisfasse cette condition. En effet, selon Béchu *et al.* [121], la théorie classique est applicable à condition que l'électronégativité (n_-/n_e) soit inférieure à 0,1. Lee *et al.* [122] quant à eux, ont continué d'utiliser cette théorie pour déterminer la FDEE d'un plasma ayant une électronégativité environ cinq fois plus grande (égale à 0,47).

4.3.2 Variation des paramètres plasma en fonction des conditions expérimentales

La figure (4.21) montre les variations de la température électronique, de la densité électronique, du potentiel plasma et du potentiel flottant en fonction de la pression du gaz à 150 W ($z= 8,5$ cm, $r= 0$). Comme on peut le voir, la température électronique décroît avec l'augmentation de la pression du gaz. Elle diminue d'un rapport 2 quand la pression varie de 8 à 60 Pa. Cette caractéristique est typique des décharges fonctionnant à basse pression (loi d'échelle) comme on a pu le voir dans l'étude des plasmas d'argon. Cependant, dans le cas des plasmas d' ArO_2 la baisse est plus abrupte à plus basses pressions (< 40 Pa). Au-delà de cette pression, T_e tend à se stabiliser autour de 0,7 eV lorsque la décharge approche le seuil d'instabilité entre la création et la perte des électrons [70]. La diminution de T_e est également visible sur les tracés de V_p et V_f dont la différence ($V_p - V_f$) est représentative de l'énergie moyenne des électrons (voir la figure (4.21)(b)). En effet, pour des pressions inférieures à 40 Pa, cette différence diminue avec l'augmentation de la pression du gaz engendrant la baisse de T_e . En revanche, entre 40 et 60 Pa, la différence entre les deux potentiels est quasi-constante ce qui explique pourquoi la température électronique ne varie que très peu dans cette zone de pression. Il faut également signaler que la baisse de température électronique dans les plasmas d' ArO_2 est plus importante que celle obtenue dans les plasmas d'argon, étudiés dans la même gamme de pression.

Concernant la densité électronique, une allure similaire à celle obtenue dans l'argon est observée. La figure (4.21(a)) montre la présence de deux zones principales :

- Pour des pressions inférieures à 20 Pa, la densité électronique augmente considérablement avec l'augmentation de la pression. Typiquement, n_e est multipliée par 4 quand la pression est augmentée de 8 à 20 Pa.

- Pour des pressions supérieures à 20 Pa, une décroissance exponentielle de n_e est obtenue (perte d'une décade entre 20 et 60 Pa). Un maximum de densité est visible autour de 20 Pa, où la densité électronique dépasse la valeur critique (n_c sur la figure (4.21)(a)). Cette zone marque la transition d'un plasma sous-dense à un plasma sur-dense où l'on passe d'un mode de chauffage en volume à un mode de chauffage en surface (onde

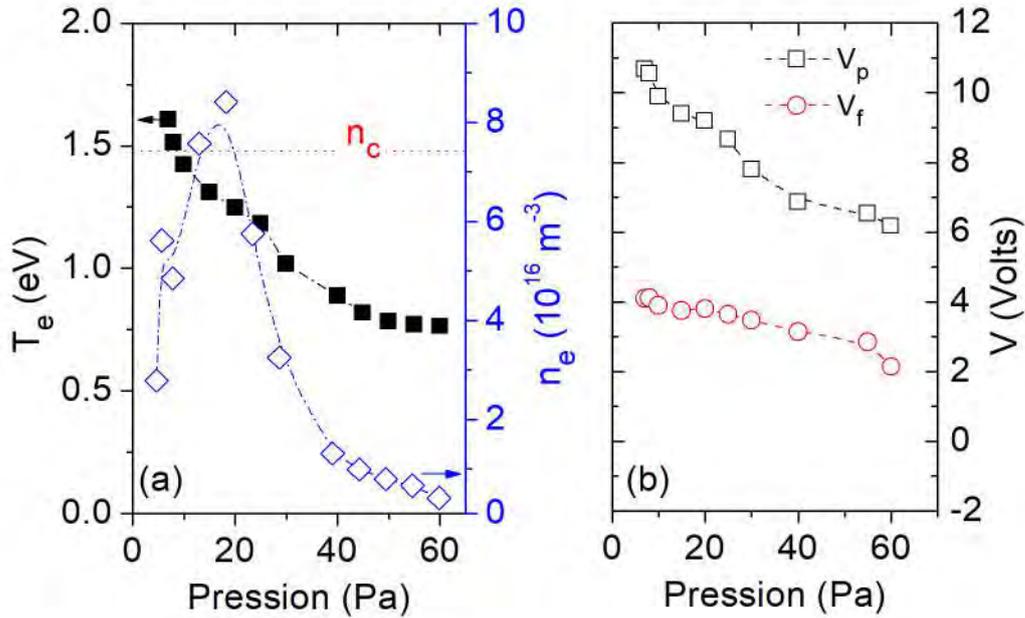


Figure 4.21 – Variations des paramètres plasmas (n_e , T_e , V_p , V_f) au centre de la décharge ($z = 8,5$ cm, $r = 0$) en fonction de la pression dans des plasmas d' ArO_2 à 150 W.

évanescence), à l'instar des plasmas d'argon pur.

Comparativement aux plasmas d'argon, les densités électroniques sont plus faibles dans les plasmas d' ArO_2 . Ce fait est en partie attribué à la baisse de la densité des métastables d'argon dans le mélange d' ArO_2 . En effet, selon Gudmundsson *et al.* [123], la présence de l'oxygène moléculaire dans le plasma provoque la diminution de la densité des métastables d'argon qui cèdent leur énergie en dissociant la molécule d' O_2 . Dans un autre travail [124], les mêmes auteurs étudient l'influence du pourcentage d'oxygène dans des décharges d' ArO_2 sur la densité et la température électroniques à différentes pressions (entre 0,4 Pa et 3 Pa). Les résultats montrent que l'augmentation de la fraction d' O_2 engendre une légère diminution de la température électronique et une chute drastique (d'environ une décade) de la densité électronique. Pour un pourcentage de 10% d' O_2 dans la décharge, les auteurs notent que la densité électronique est quatre fois plus faible que celle des plasmas d'argon pur obtenus dans les mêmes conditions (3 Pa, 330 W).

Nous allons maintenant voir l'influence de la puissance micro-onde injectée dans la décharge sur les deux paramètres plasma étudiés dans cette section.

La figure (4.22) montre la variation de T_e , n_e , V_f et V_p en fonction de la puissance micro-onde de la décharge. La température électronique est uniforme et tourne autour de 1,3 eV sur toute la gamme de pression étudiée. Ce comportement est identique à celui observé dans les plasmas d'argon, obtenus dans les mêmes conditions ($r = 0$, $z = 8,5$ cm

et la pression égale à 15 Pa ; voir figure (4.8)). Toutefois, les températures mesurées ici sont légèrement inférieures à celles des plasmas d'argon. Cette baisse s'explique par la légère diminution de la différence entre le potentiel plasma et le potentiel flottant, qui est elle-même est due à la baisse du champ électrique ambipolaire engendré par la présence des ions négatifs dans la décharge (voir la figure (4.20) précédente). On peut noter aussi que la différence ($V_p - V_f$) varie très peu avec l'augmentation de la puissance micro-onde (figure 4.22(b)). En tant qu'indicateur de l'énergie cinétique des électrons, cette différence explique pourquoi la température électronique ne varie que très peu dans la gamme de puissance étudiée.

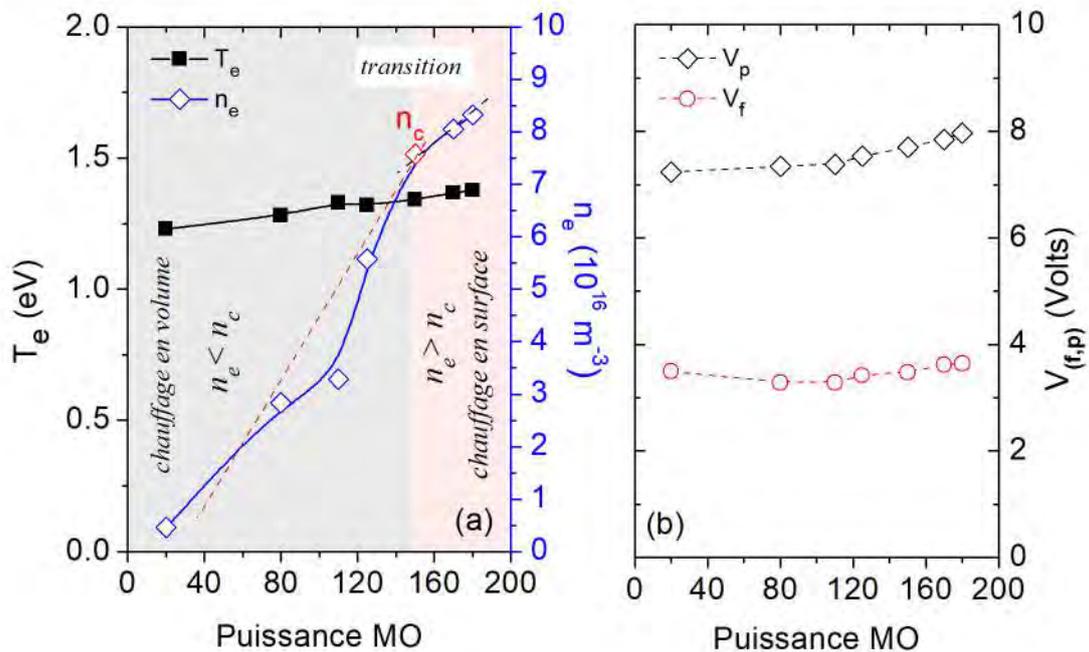


Figure 4.22 – Variation des paramètres T_e , n_e (a) et V_p , V_f (b) en fonction de la puissance micro-onde de la décharge à 15 Pa.

On peut voir également sur la figure 4.22(a) que la densité électronique enregistre une hausse importante avec l'augmentation de la puissance. Un rapport de 8 est observé entre les densités mesurées à 20 et à 180 W. Entre 80 et 180 W, une hausse d'un rapport 4 est obtenue au niveau de la densité électronique. Cette hausse est plus significative que celle obtenue dans les plasmas d'argon (figure (4.8)) étudiés dans la même gamme de puissance. En effet, un rapport de 2 a été relevé entre la densité maximale (190 W) et minimale (80 W). Pour expliquer cette différence, il faut revenir aux modes de chauffage que nous avons abordés dans les sections précédentes. En effet, quand la densité électronique est inférieure à la densité critique n_c , nous sommes en présence d'un mode de chauffage en volume dans lequel l'onde électromagnétique se propage plus loin dans le plasma

permettant d'ioniser le volume de celui-ci. L'ionisation du gaz dans ces conditions donne lieu à une augmentation proportionnelle de la densité électronique avec la puissance transportée par l'onde excitatrice. Autrement dit, tant que n_c n'est pas atteinte, la hausse de n_e répond plus facilement à l'augmentation de la puissance. Ce fait est représenté par la pente (rouge) de n_e plus abrupte dans la zone qui correspond à $n_e < n_c$. En revanche, lorsque la densité électronique devient supérieure à la densité critique, l'augmentation de la puissance présente un moindre effet sur n_e . Ce constat est visible sur la zone où $n_e > n_c$, où la pente est moins abrupte que dans le cas précédent. Dans cette zone, l'onde excitatrice reste localisée sur une certaine épaisseur de peau à proximité de la source plasma (onde évanescente caractérisant le mode de chauffage en surface).

Dans les plasmas d'argon étudiés précédemment, les densités électroniques correspondant aux puissances étudiées dépassent largement la valeur critique. De ce fait, la transition vers le mode de chauffage en surface s'est probablement faite à plus basse puissance qui se trouve en dehors de la gamme étudiée (< 80 W). Ce qui explique pourquoi l'augmentation de la densité est plus faible dans l'argon que dans l' ArO_2 .

4.3.3 Changement de la FDEE en fonction de la pression et de la puissance micro-onde

Nous allons maintenant nous intéresser à l'effet de la pression sur les fonctions de distribution en énergie des électrons dans le cas des plasmas d' ArO_2 .

Sur la figure 4.23(a) sont représentées les FDEE obtenues dans des plasmas d' ArO_2 à différentes pressions. Les mesures ont été effectuées au centre de la décharge ($r=0$) à 8,5 cm de la source. On voit que le corps des fonctions de distribution mesurées à 10, 15 et 20 Pa est très proche de la distribution maxwellienne avec un léger départ de la queue vers la forme bi-maxwellienne. Ces profils sont similaires à ceux obtenus dans les plasmas d'argon pur. Toutefois, on peut remarquer qu'une légère déviation à la forme maxwellienne de la queue est observable dans les plasmas d' ArO_2 . Des résultats similaires ont été obtenus par Gudmundsson *et al.* [124]. Dans leur étude, les auteurs ont analysé l'effet de la proportion de l'oxygène dans la décharge sur les fonctions de distributions mesurées à différentes pressions. Ils reportent des changements significatifs de la queue de la FDEE avec l'augmentation du pourcentage de l'oxygène dans le plasma. Pour expliquer ces changements, les auteurs ont conclu que l'ajout de l'oxygène, même à de faibles proportions, contribue à rendre plus maxwellienne la queue de la FDEE. Ils observent également que dans le plasma contenant 76% d' O_2 , la fonction de distribution est celle qui se rapproche le plus de la maxwellienne, comparativement aux autres cas étudiés dans les mêmes conditions de pression et de puissance.

Ces observations sont très similaires aux nôtres. En effet, comme le montre la figure 4.23(a), à pression plus élevée (supérieure à 30 Pa), les FDEE tendent à devenir clairement bi-maxwelliennes avec deux populations d'électrons facilement distinguables

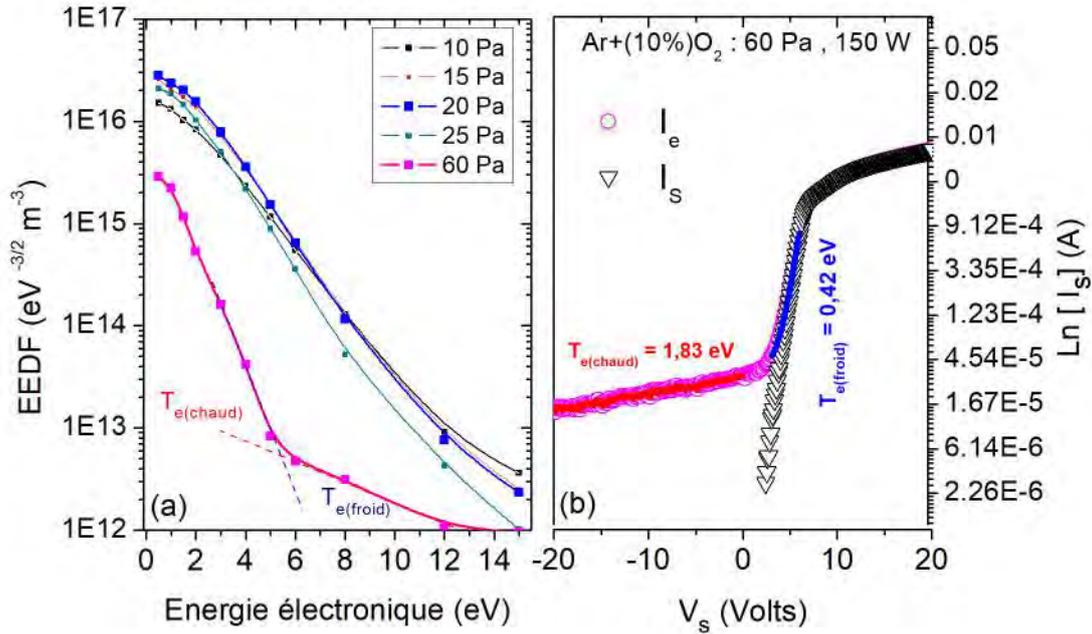


Figure 4.23 – FDEE obtenues à différentes pressions dans des plasmas d’argon à 150 W. (b) logarithmes des courants I_s et I_e permettant le calcul de $T_{e(c)}$ et $T_{e(f)}$ (60 Pa, 150 W).

(exemple de la FDEE obtenue à 60 Pa). Les températures des électrons chauds et froids déterminées dans ce cas sont respectivement égales à 1,83 et 0,42 eV (figure 4.23(b)). La procédure de détermination de ces deux températures est la même que celle décrite dans la section dédiée à l’étude des plasmas d’argon. Bien que cette méthode ne tienne pas compte de l’effet des ions négatifs sur le courant collecté par la sonde, sa validité reste justifiée tant que l’électronégativité du plasma à l’endroit de la mesure reste faible ($n_-/n_e = 0,35$ dans le cas présenté sur la figure 4.23(b)).

Une baisse de la densité électronique avec l’augmentation de la pression est également observable sur toutes les FDEE présentées sur la figure 4.23(a). A 60 Pa, la baisse est aussi flagrante sur la densité des électrons froids que sur celle des électrons chauds. Ce résultat est conforté par la faible intensité des courants électroniques collectés par la sonde. En effet, comme le montre la figure 4.23(a) ce dernier est 4,7 fois plus faible que celui collecté dans le cas du plasma d’argon obtenu dans les mêmes conditions.

Concernant l’effet de la puissance micro-onde sur les FDEE, des formes bi-maxwelliennes sont obtenues à des puissances supérieures à 80 W (cf. figure 4.24(a)). Le corps de ces fonctions décrit une forme très proche de la distribution maxwellienne, tandis que la queue caractérisant les électrons à plus haute énergie est décrite par une fonction différente. La transition entre les deux fonctions s’effectue à proximité de l’énergie d’excitation de l’atome d’argon (11,55 eV). Les droites ajustant le corps des FDEE sont quasiment parallèles entre elles, montrant que les températures électroniques obtenues dans ces

conditions sont très proches les unes des autres. Cette observation confirme encore une fois l'homogénéité de la température électronique avec l'augmentation de la puissance observée sur la figure 4.22(a).

L'augmentation de la densité électronique en fonction de la puissance est également visible sur les FDEE. Ceci se manifeste par le déplacement du corps de la fonction de distribution vers les hautes densités au fur et à mesure que la puissance augmente. Ce phénomène est dû à la hausse du courant collecté par la sonde quand la puissance est augmentée (figure 4.24(b)). Ces caractéristiques indiquent que le courant collecté en-dessus du potentiel plasma (courant de saturation électronique) est 5 fois plus grand à 190 W qu'à 20 W (rapport calculé à 20 V).

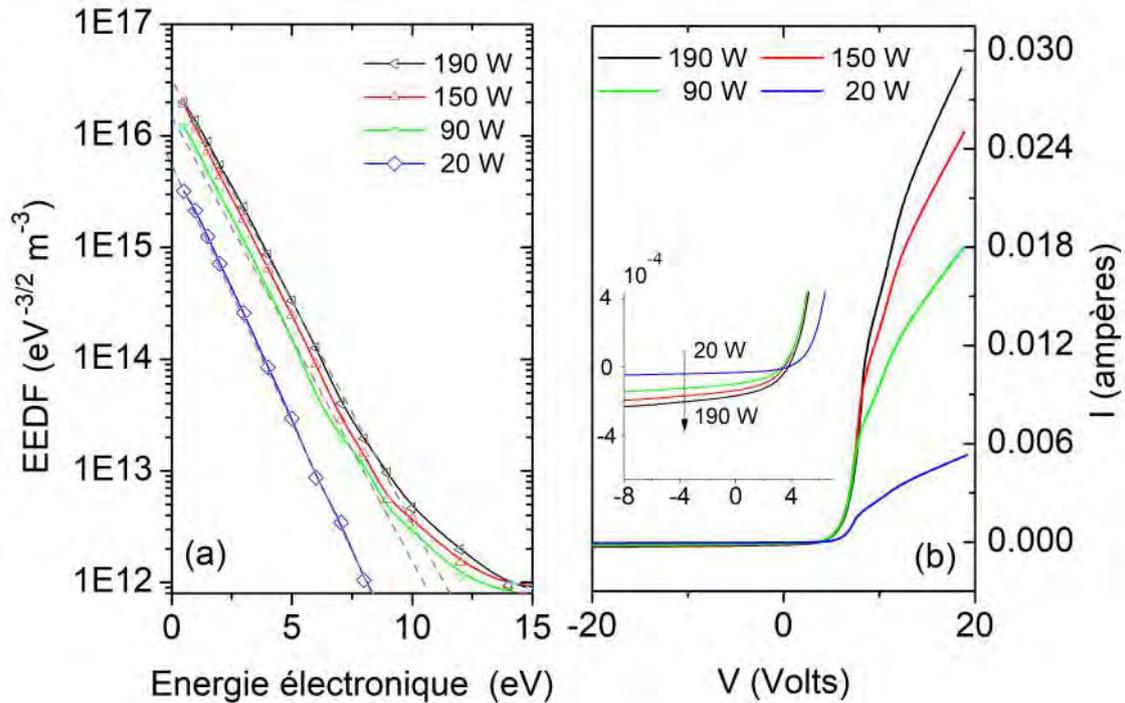


Figure 4.24 – FDEE (a) et les caractéristiques courant-tension obtenues (b) au centre de la décharge pour quatre puissances. La pression du gaz est égale à 15 Pa.

Il est intéressant de noter, qu'à première vue, la fonction de distribution mesurée à 20 W est celle qui décrit le mieux la distribution maxwellienne. Ce résultat est *a priori* erroné puisqu'il est souvent rapporté dans la littérature [92, 111, 125] que la fonction de distribution s'éloigne de la maxwellienne au fur et à mesure que la puissance de la décharge décroît. Toutefois, dans le cas présent, la densité électronique de la partie haute énergie de la FDEE n'est pas accessible par la mesure étant en-dessous de la limite de détection de la sonde ($10^{12} m^{-3}$). Nous n'avons donc pas d'informations précises

sur la queue de cette fonction de distribution qui nous permettent de conclure sur son éloignement par rapport à la maxwellienne.

De manière générale, l'allure des fonctions de distribution obtenues dans les plasmas d' ArO_2 étudiés dans cette section est très similaire à celle des plasmas d'argon diagnostiqués dans les mêmes conditions opératoires.

4.3.4 La puissance déposée à la surface du substrat dans les plasmas d' ArO_2

Nous avons vu dans la partie consacrée à l'étude des plasmas d'argon que la puissance P_{in} déposée par le plasma à la surface du substrat étudié dépend essentiellement des puissances dues aux bombardements électronique et ionique, et à la recombinaison électron-ion à la surface. Nous avons montré que dans le cas de l'argon pur, la somme de ces trois contributions est très proche de la puissance totale mesurée par la méthode calorimétrique. Ce résultat nous a permis de calculer la densité électronique du plasma en combinant les résultats de la méthode calorimétrique et ceux du tracé de Boltzmann modifié. Dans cette section, nous discuterons de l'applicabilité de cette technique à des plasmas d' ArO_2 obtenus dans différentes conditions de pression et de puissance micro-onde.

Avant d'appliquer cette technique aux plasmas d' ArO_2 , il apparaît important de voir à quel point l'égalité entre la puissance totale mesurée par la méthode calorimétrique et la somme des trois contributions précédemment énoncées est valide en présence d'ions négatifs. En effet, les décharges contenant de l' O_2 font intervenir plusieurs autres particules chargées qu'il convient de considérer dans l'analyse du bilan énergétique à la surface. Dans ce type de plasma, en plus des électrons, on trouve les ions positifs et négatifs de l'atome d'oxygène (O^+ et O^-), les ions de l'oxygène moléculaire (O_2^+ , O_2^-), et ceux de l'ozone (O_3^-). Généralement, l'apport de ces trois dernières espèces au bilan de puissance des particules arrivant à la surface est négligeable [126]. Concernant les ions négatifs, la majorité d'entre eux n'atteint pas la surface du substrat du fait du potentiel positif de celui-ci (potentiel flottant). Par conséquent, leur contribution au chauffage du substrat peut également être négligée. Toutefois, comme on a pu le voir dans les sections précédentes, la présence de ces ions négatifs altère les propriétés de la décharge lorsque leur densité est importante (dans des plasmas à forte électronégativité). Dans cette situation, les équations permettant de calculer les contributions électronique et ionique (Eq. (3.4) et Eq. (3.6) respectivement) doivent être réévaluées pour tenir compte des changements apportés par les ions négatifs [127].

La présence des molécules du dioxygène dans la décharge ajoute des contraintes supplémentaires à l'analyse du bilan de puissance à la surface. En effet, les réactions d'association de l'oxygène atomique sur la surface ne sont pas négligeables [128]. L'énergie

issue de ces réactions doit donc être prise en compte dans l'analyse. De plus, comme c'est le cas pour l'argon, l'oxygène moléculaire peut s'exciter par impact électronique. La désexcitation des états vibrationnels de la molécule d' O_2 peut alors contribuer au chauffage de la surface. Toutefois, les probabilités de réaction et les produits finaux issues de ces deux phénomènes sont assez méconnus. Ceci rend difficile l'estimation de leur contribution au bilan de puissance du substrat.

Pour tenir compte des changements qui peuvent être apportés par la présence de l'oxygène dans la décharge, nous allons refaire l'analyse du bilan de particules à la surface. Pour ce faire, nous considérons que les équations permettant d'estimer les puissances apportées par les électrons et les ions positifs à la surface restent inchangées. Afin de tenir compte de l'énergie transférée lors de l'association des atomes d'oxygène à la surface, nous utilisons la formule suivante [79, 126] :

$$P_{ass} = 0,5 \Gamma_O E_{diss} N_O \sqrt{\frac{8k_B T_g}{\pi M_O}} A_s \quad [W] \quad (4.16)$$

Dans cette équation, l'indice O se réfère à l'atome d'oxygène. Γ_O est la probabilité que l'atome d'oxygène transfère de l'énergie vers le substrat. Sa valeur dépend fortement de la surface du matériau et varie très peu avec la pression. Pour des surfaces actives telles que les métaux, elle varie entre 0,1 et 1. Pour une sonde calorimétrique en verre Péjak *et al.* [79] ont utilisé la valeur de $\Gamma_O = 1$ (valeur maximale). C'est cette dernière valeur que nous considérons dans nos calculs. M_O est la masse de l'atome d'oxygène. La température T_g du gaz est supposée constante et égale à 350 K et la densité des atomes d'oxygène n_O dépend de la pression du gaz. Les données utilisées dans les calculs sont résumées dans le tableau (4.2).

				$n_k \text{ (m}^{-3}\text{)}$		$n_{i,k} \text{ (m}^{-3}\text{)}$	
Gaz	$M_k \text{ (m.a)}$	$E_{ion,k} \text{ eV}$	$E_{diss} \text{ (eV)}$	10 Pa	60 Pa	10 Pa	60 Pa
Ar	39,9	15,7	—	1.10^{20}	5.10^{20}	5.10^{17}	$8,5.10^{16}$
O_2	31,8	12,07	5,15	5.10^{18}	8.10^{18}	2.10^{16}	6.10^{15}
O	15,9	13,61	—	5.10^{18}	8.10^{18}	5.10^{16}	2.10^{15}

Tableau 4.2 – Les constantes spécifiques des espèces utilisées dans le calcul et les densités atomiques et ioniques associées dans le cas des plasmas d'Ar(90%) + O_2 (10%). Puissance MO de 150 W.

La recombinaison électron-ion à la surface peut s'estimer par la formule suivante [74] :

$$P_{recomb} = j_i(E_{ion,k} - E_{diss,k}) = \eta \sum_k \left(\frac{n_{i,k}}{M_k} \right) v_B \left(1 - \frac{2eV_f}{k_B T_e} \right)^\beta (E_{ion,k} - E_{diss,k}) \quad [W] \quad (4.17)$$

où η et β sont deux constantes dépendantes de la géométrie du substrat. Leurs valeurs sont respectivement égales à 1 et à 0 pour une géométrie plane (le terme en puissance β

est donc égal à 1). $n_{i,k}$ et M_k sont respectivement la densité et la masse de l'ion k . $E_{ion,k}$ représente l'énergie d'ionisation de l'atome k et $E_{diss,k}$ son énergie de dissociation. v_B est la vitesse de Böhm dans le cas d'un plasma contenant plusieurs types d'ions [75] :

$$v_B = \sqrt{\frac{k_B T_e}{n_e} \sum_k \left(\frac{n_{i,k}}{M_k} \right)} \quad (4.18)$$

Dans la nouvelle formule (Eq. (4.17)), nous ne considérons que des ions majoritaires O^+ et O_2^+ (en plus des ions positifs de l'argon). Pour implémenter cette équation, il faut connaître la densité de chacun de ces ions. Celles-ci ont été déduites des résultats du modèle global (grandeurs moyennées sur le volume) développé par Gudmundsson *et al.* [123] pour des plasmas d' ArO_2 et des résultats expérimentaux de Hsu *et al.* [129] et de Kutasi *et al.* [130] (voir tableau (4.2)).

Sur la figure (4.25) sont représentés les résultats de mesures de la puissance P_{in} et les résultats de calcul des différentes contributions dues à : l'énergie cinétique des électrons P_e et des ions positifs P_{ion+} ; l'énergie transférée par les processus de recombinaison électron-ion P_{recomb} ; et celle provoquée par l'association des atomes d'oxygène à la surface du substrat P_{ass} . La figure 4.25(a), présente la variation de ces différentes puissances en fonction de la pression du gaz. Ces résultats montrent que la puissance totale déposée à la surface du substrat suit la même allure que la densité électronique en fonction de la pression, présentée sur la figure 4.21(a). Ceci indique que P_{in} dépend essentiellement de la densité des électrons. Le maximum de puissance est obtenu entre 15 et 20 Pa, comme cela était le cas dans les plasmas d'argon. Une chute drastique de P_{in} est visible pour des pressions supérieures à 20 Pa, correspondant à des baisses d'une décade au niveau de la densité électronique et de 1 eV de la température électronique. Concernant la somme P_{somme} des différentes contributions considérées dans cette section, son évolution en fonction de la pression est similaire à celle mesurée par la méthode calorimétrique. Des écarts plus en moins importants entre les deux puissances sont visibles sur les graphiques noir et rouge de la figure 4.25(a). Ces écarts sont dus aux erreurs commises dans l'approximation des puissances P_{recomb} et P_{ass} . En effet, ces deux puissances ont été calculées à partir de données issues de la littérature. Des incertitudes avérées sur les densités ionique et atomique utilisées dans le calcul des équations (4.16) et (4.17) sont donc à considérer.

L'effet de la puissance micro-onde sur les différentes puissances est montré sur la figure (4.25)(b). Une évolution similaire à celle de la densité électronique en fonction de la puissance micro-onde est visible sur les tracés de P_{in} et P_{somme} . Les écarts enregistrés entre les deux puissances sont dus aux mêmes raisons évoquées précédemment, mais aussi au fait que l'élévation de la température du gaz en fonction de la puissance n'ait pas été considérée dans l'équation (4.16). En effet, bien que l'approximation qui consiste à

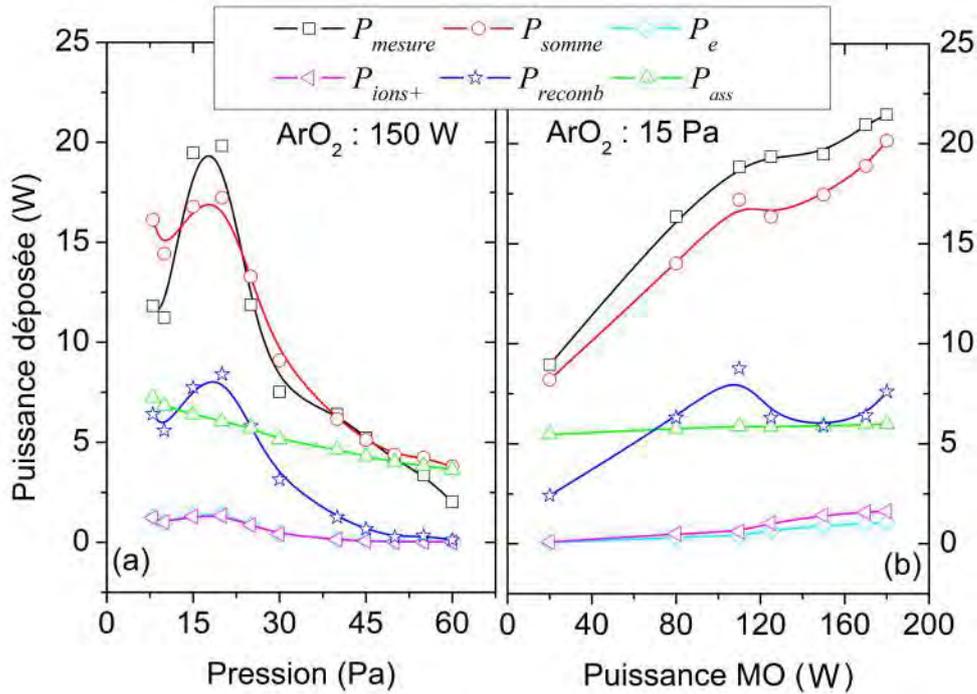


Figure 4.25 – Puissances déposées par le plasma à la surface du substrat en verre en fonction de la pression du gaz à 150 W (a) et de la puissance MO injectée dans la décharge à 15 Pa (b) dans le cas de l'ArO₂.

considérer T_g constante dans la plage de pression étudiée soit réaliste, il n'en demeure pas moins que celle-ci peut beaucoup changer avec la puissance déposée dans le gaz [131].

Gaz	P_e		P_{ion+}		P_{recomb}		P_{ass}	P_{somme}		P_{in}	
	Ar	ArO ₂	Ar	ArO ₂	Ar	ArO ₂	ArO ₂	Ar	ArO ₂	Ar	ArO ₂
15 Pa	2,56	1,29	3,97	1,38	11,11	7,73	6,38	17,64	16,78	18,56	19,47
20 Pa	2,10	1,34	3,25	1,42	9,87	8,40	6,06	15,21	17,23	16,09	19,82
30 Pa	1,38	0,41	2,15	0,41	8,91	3,14	5,14	12,45	9,01	12,13	7,52

Tableau 4.3 – Comparaison entre les puissances mesurées et les puissances calculées dans les plasmas d'argon pur et les plasmas d'argon-oxygène à 150 W et trois pressions.

Dans tous les cas présentés sur la figure (4.25), les puissances dues aux bombardements électronique et ionique restent minoritaires. La recombinaison électron-ion et l'association des atomes d'oxygène à la surface constituent les phénomènes majoritaires de chauffage. Globalement, les puissances mesurées et calculées dans les plasmas d'ArO₂ sont très proches de celles obtenues dans l'argon pur. Le tableau (4.3) résume les résultats dans les deux gaz.

Remarque : Au regard des résultats obtenus dans cette section, l'égalité entre P_{in}

et la somme des trois contributions ($P_e + P_{ions+} + P_{recomb}$) n'est pas satisfaite dans les plasmas d' ArO_2 . Par conséquent, il n'est pas possible d'utiliser l'équation (3.14) pour déterminer la densité électronique. En effet, comme on a pu le voir dans la section (3.3), cette équation n'est valide que dans le cas où les différentes contributions ne dépendent que de T_e et n_e .

4.4 Résultats de la méthode de Boltzmann modifiée

Avant d'évaluer l'influence des conditions opératoires sur les résultats des tracés de Boltzmann dans le cas des plasmas d' ArO_2 , il apparaît intéressant d'identifier les émissions dues à la présence de l'oxygène dans la décharge. La figure (4.26) montre deux spectres typiques mesurés dans l'argon pur (figure 4.26(a)) et dans l' ArO_2 (figure 4.26(b)). On voit que les émissions sont essentiellement dominées par les raies de l'atome d'argon. On observe également que toutes les raies identifiées dans les plasmas d'argon pur sont présentes dans le spectre de l' ArO_2 . Toutefois, de nouvelles émissions, absentes ou de très faibles intensités dans le cas de l'argon pur, sont visibles sur le spectre de l' ArO_2 . Ces

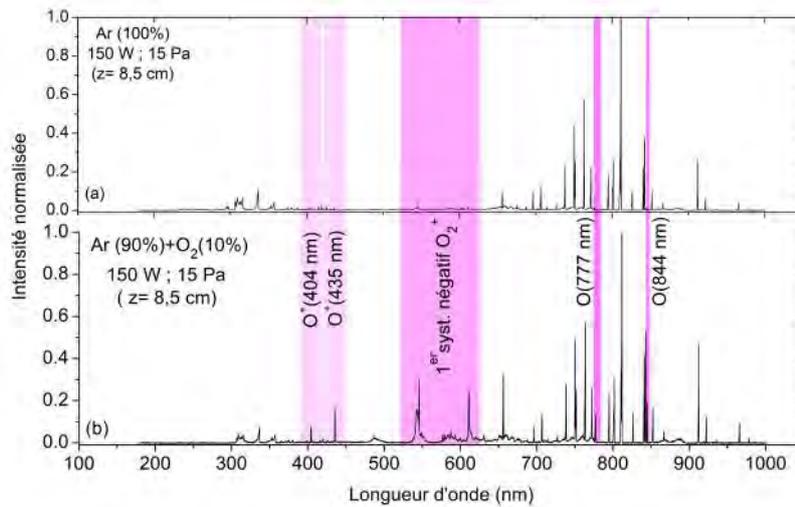


Figure 4.26 – Spectres d'émission d'un plasma d'argon pur (a) et d'un plasma d' ArO_2 (b), mesurés dans les mêmes conditions de pression (15 Pa) et de puissance micro-onde (150 W).

nouvelles émissions sont majoritairement dominées par :

- les émissions de l'oxygène atomique (O : 777 nm, 844 nm) ;

- les émissions de l'ion positif de l'oxygène (O^+ : 404 nm, 435 nm) ;

- les émissions du premier système négatif de l'ion moléculaire de l'oxygène (O_2^+ : $B^4 \Sigma_g^- - A^4 \Pi_u$) [131].

Il convient de signaler que la prédominance des émissions provenant des ions O^+ et O_2^+ dans le spectre de l' ArO_2 renforce notre hypothèse selon laquelle ses deux espèces

constituent la majorité des ions positifs produits par l'ajout de l'oxygène dans la décharge. En effet, dans la section précédente, cette hypothèse nous a permis de déterminer la puissance transférée au substrat par les processus de recombinaison à la surface (voir Eq. (4.17)). Après avoir montré l'effet de l'ajout de l'oxygène sur les spectres d'émission

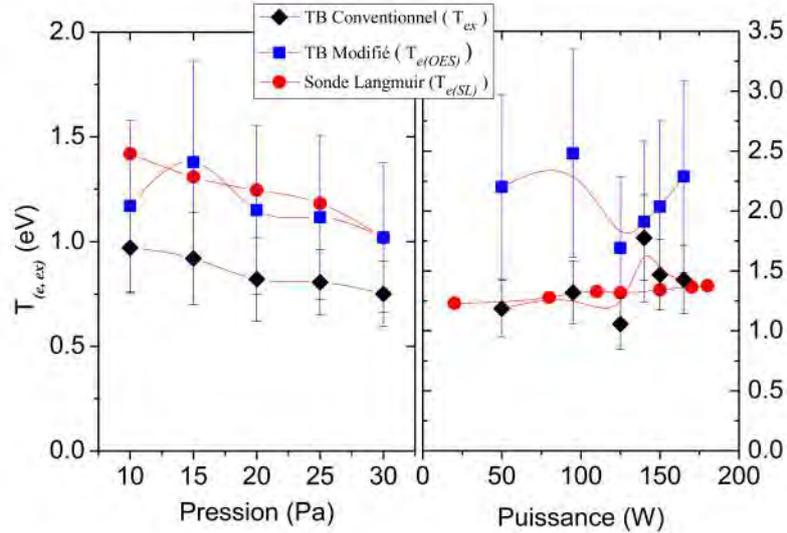


Figure 4.27 – Influence de la pression à 150 W (a) et de la puissance micro-onde à 15 Pa (b) sur la température d'excitation et la température électronique obtenues par les tracés de Boltzmann dans le cas de l'ArO₂.

de nos plasmas, nous allons maintenant évaluer l'influence de la pression du gaz et de la puissance micro-onde injectée dans la décharge sur les températures obtenues par les tracés de Boltzmann. La figure 4.27(a) représente l'évolution des températures T_{ex} , $T_{e(OES)}$ et $T_{e(SL)}$ en fonction de la pression du gaz à 150 W ($z = 8,5$ cm). De manière générale, les trois températures diminuent avec l'augmentation de la pression. Ce qui correspond à la caractéristique typique des décharges obéissant à la loi d'échelle. Cette tendance est similaire à celle mesurée dans les plasmas d'argon obtenus dans les mêmes conditions. La température d'excitation est la plus basse des trois, car la formule permettant de déterminer cette température (Eq. (3.18)) ne tient pas compte de l'écart à l'équilibre du plasma et suppose d'emblée que les états excités responsables des émissions sont peuplés par impact électronique direct depuis l'état fondamental. La température électronique obtenue par le tracé de Boltzmann modifié, quant à elle, s'approche mieux de celle mesurée par la sonde de Langmuir. Elle décrit une décroissance avec l'augmentation de la pression. Cette décroissance est probablement liée à la baisse de la densité des électrons chauds avec l'augmentation de la pression, comme on a pu le voir sur les fonctions de distributions (Fig. 4.23(a)). Concernant l'effet de la puissance micro-onde sur la température électronique, nous avons vu précédemment que cette dernière ne change

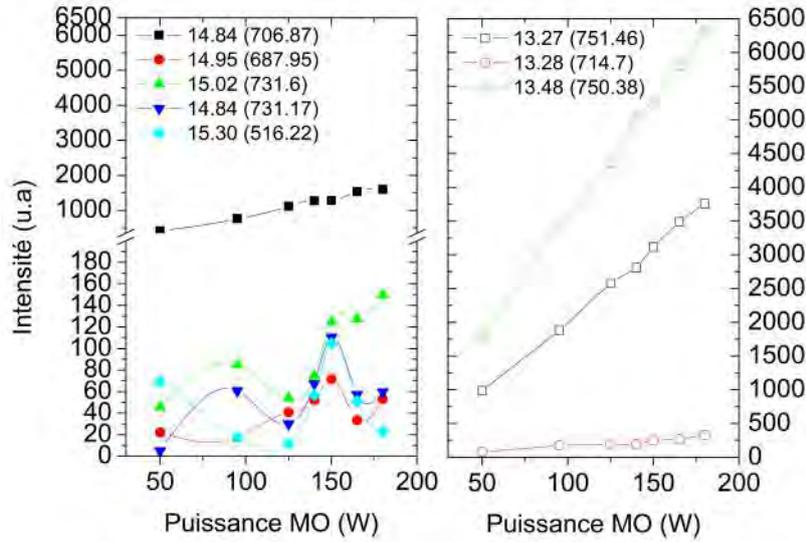


Figure 4.28 – Intensités d’émission des états excités utilisés dans les tracés de Boltzmann en fonction de la puissance dans le cas des plasmas d’ArO₂ à 15 Pa.

que très peu avec l’augmentation de la première. La figure 4.27(b) montre l’évolution des trois températures étudiées en fonction de la puissance micro-onde. On voit sur cette figure que la température d’excitation obtenue par le tracé de Boltzmann conventionnel est très proche de la température électronique mesurée par la sonde de Langmuir. En revanche, la température électronique issue du tracé de Boltzmann modifié est supérieure à T_{ex} et $T_{e(SL)}$. Cette surestimation de $T_{e(OES)}$ est plus accentuée à plus basses puissances. Ce fait est en partie provoqué par les faibles émissions du plasma à plus basse puissance qui augmentent l’erreur commise sur $T_{e(OES)}$. En effet, à plus basse puissance (50 W par exemple), les écarts d’intensité entre les raies à basse énergie (13,27 eV ; 13,28 eV et 13,48 eV) et les raies à plus haute énergie (14,84 eV ; 14,95 eV ; 15,2 eV et 15,3 eV) sont très faibles comme on peut le voir sur les graphiques de la figure (4.28). Ces faibles écarts produisent une faible pente sur le tracé de Boltzmann qui, par conséquent, donne une température électronique $T_{e(OES)}$ plus élevée ; égale à l’inverse de la pente en question. De façon générale, les températures obtenues par cette méthode restent proches de celles mesurées par la sonde de Langmuir.

4.4.1 Variations radiales de certaines grandeurs du plasma

Dans cette section, nous allons évaluer à quel point l’ajout de 10% d’O₂ dans nos plasmas affecterait les phénomènes de création et de perte des particules chargées au sein de la décharge. Nous allons particulièrement nous intéresser au rôle que peuvent jouer les ions négatifs dans les modes de diffusion, notamment tout près des parois où l’électronégativité est la plus élevée. Pour cela, nous traçons les profils radiaux de la

densité et de la température électroniques ainsi que ceux des fonctions de distributions. Des comparaisons avec les profils obtenus dans les plasmas d'argon seront effectuées. Les variations axiales de la température électronique obtenue par le tracé de Boltzmann modifié seront également commentées. Sur figure 4.29(a) sont représentées les variations radiales de la température électronique mesurée par la sonde de Langmuir dans des plasmas d'argon et d' ArO_2 à 15 Pa et 150 W ($z= 8,5$ cm). Les deux graphiques montrent de faibles variations de T_e en fonction du rayon de la décharge. La température électronique obtenue dans l' ArO_2 est légèrement plus faible par que celle mesurée dans le plasma d'argon pur. Ceci s'explique par la légère baisse de la différence ($V_p - V_f$) dans les plasmas d' ArO_2 , comparativement aux plasmas d'argon pur. Ceci a été montré et discuté précédemment (voir figure (4.20)).

Les profils radiaux de la densité électronique sont montrés sur les deux graphiques de figure 4.29(b). Dans les deux gaz, de fortes décroissances de n_e sont visibles en allant du centre de la décharge vers la paroi du réacteur. Un rapport constant ($n_{e(Ar)}/n_{e(ArO_2)} = 2,5$), et indépendant de la position radiale est obtenu entre les densités mesurées dans les deux gaz. Ce résultat indique que les deux décharges obéissent à des modes de diffusion similaires.

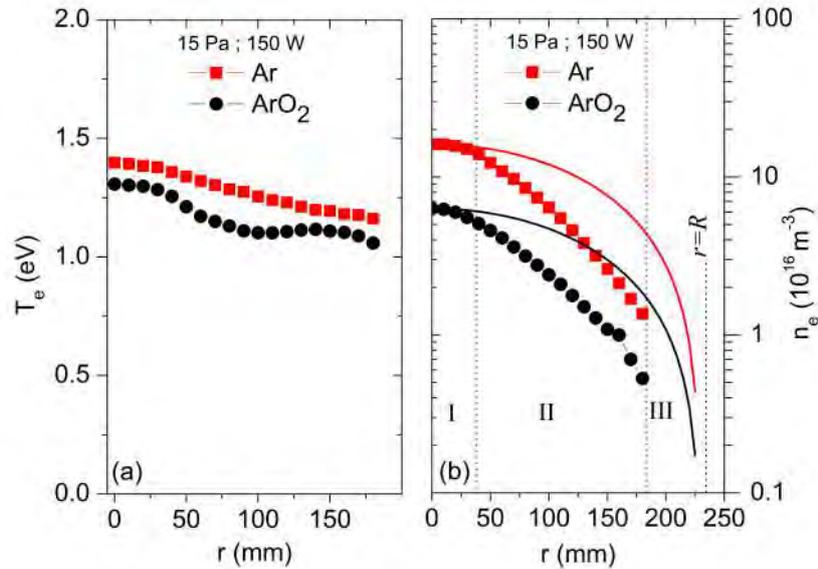


Figure 4.29 – Comparaison des profils radiaux de la température électronique (a) et de la densité électronique (b) dans le cas d'un plasma d'argon et d' ArO_2 obtenus à 15 Pa et 150 W.

Les courbes en lignes continues (rouge pour l'argon et noire pour l' ArO_2) représentent les profils radiaux de la densité électronique dans le cas d'une diffusion ambipolaire parfaite. Elles sont calculées en utilisant l'équation (4.12), moyennant les densités électroniques mesurées sur l'axe du plasma. Ces deux courbes, en les comparant aux profils mesurés par la sonde de Langmuir, nous aideront à identifier les différents modes de diffusion qui

s'installent dans la décharge.

Comme il a été montré dans la section (4.2.4.1) dédiée à l'étude des phénomènes de diffusion dans les plasmas d'argon, trois modes de diffusion sont distinguables sur les profils radiaux de la densité électronique :

- Dans la zone (I), au voisinage immédiat de l'axe de la source sur un rayon de 45 mm, c'est le mécanisme de diffusion qui domine les processus de perte électronique (la recombinaison électron-ion est négligeable dans ces conditions). Ce mode est caractérisé par l'égalité des coefficients de diffusion électronique et ionique ($D_e = D_{i-} = D_{i+}$).

- Dans la zone (II) : à mesure que l'on s'éloigne de l'axe de la source, la décharge s'écarte du mode de diffusion ambipolaire. En effet, une large zone de transition de mode apparaît à partir de la position $r = 4,5$ cm. Dans cette partie du plasma, les coefficients de diffusion des charges positives et négatives sont différents les uns par rapport aux autres. Pour maintenir la neutralité macroscopique du plasma, il faut donc que la perte des ions positifs soit contrebalancée par la densité des charges négatives. Cependant, comme les électrons, du fait de leur grande mobilité, se perdent plus vite que les ions négatifs, c'est donc ces derniers qui régulent la neutralité en restant piégés dans le volume de la décharge. Concrètement, ce mécanisme se manifeste par l'augmentation de l'électronégativité, et donc de la densité des ions négatifs par rapport à celle des électrons, en s'approchant des parois, comme on a pu le voir sur la figure (4.19).

- Dans la zone (III) : au plus près de la paroi, la neutralité est mise à mal par les pertes plus importantes des électrons vers les murs du réacteur. Cette zone est caractérisée par le régime de diffusion libre où les électrons, ne subissant plus l'effet du champ électrique de charge d'espace, diffusent librement vers les murs du réacteur (zone non-mesurée par la sonde).

Pour résumer, les mécanismes de perte électronique sont dominés par les différents modes de diffusion (mode ambipolaire dans la zone (I) ; mode de transition dans la zone (II) et chute libre dans la zone (III)). Les ions négatifs quant à eux sont essentiellement perdus par recombinaison ionique dans le volume. Leur densité est plus élevée à proximité de la paroi à cause de la gaine provoquée par les ions positifs à cet endroit qui les empêche d'atteindre les murs du réacteur. Les ions positifs sont majoritairement perdus par recombinaison avec les ions négatifs et par diffusion vers les parois. Ce dernier mécanisme est d'autant plus apparent que les dimensions du plasma sont importantes [110].

Le tableau (4.4) suivant résume les mécanismes dominants des pertes de particules chargées dans la décharge d' ArO_2 :

Nous allons maintenant voir l'influence de la distance radiale sur les fonctions de distribution mesurées dans le cas d'un plasma d' ArO_2 . La figure (4.30) montre le changement des FDEE mesurées dans l'argon et dans l' ArO_2 en fonction de la distance radiale. Sur l'axe de la décharge ($r = 0$), on voit clairement que le corps de la fonction de distribution décrit une forme proche de la maxwellienne, tandis que la queue à plus haute

	Zone I			Zone II			Zone III		
	e^-	ion_+	ion_-	e^-	ion_+	ion_-	e^-	ion_+	ion_-
<i>Diffusion</i>	****	****	***	****	***	**	*****	****	*
$e - ion_+$	**	—	—	**	—	—	*	—	—
$ion - ion$	—	**	**	—	***	****	—	**	****
<i>Bilan</i>	$n_{i+} = n_e + n_{i-}$			$n_{i+} = n_e + n_{i-}$			$n_{i+} \cong n_e + n_{i-}$		
	Paroi								
	e^-	ion_+	ion_-						
<i>Diffusion</i>	—	—	—						
$e - ion_+$	*****	****	—						
$ion - ion$	—	*	*						
<i>Bilan</i>	$n_{i+} = n_e = n_{i-} = 0$								

Tableau 4.4 – Récapitulatif des mécanismes dominant les pertes des particules chargées en fonction de la position radiale. Plus le nombre d'étoiles est grand, plus le mécanisme est prépondérant.

énergie dérive légèrement vers la forme bi-maxwellienne. Ces formes bi-maxwellienne sont observées aussi bien dans les plasmas d'argon pur que dans les plasmas d' ArO_2 . Plus loin par rapport à l'axe (à $r = 100$ et $r = 155$ mm), un rapprochement à la forme maxwellienne est observable sur la queue de la FDEE des deux gaz, dû à la baisse de la population de électrons chauds.

La décroissance radiale de la densité électronique observée sur la figure 4.29(b) est confirmée par la diminution, tout au long du rayon, de l'intégrale de la FDEE visualisée par l'aire S sur la figure (4.30) (il faut rappeler que cette intégrale est représentative de la densité électronique totale du plasma). Pour comprendre cette tendance à la baisse de la densité électronique, il convient de revenir aux processus de perte électronique sur le long du rayon de la décharge. En effet, comme on a pu le voir sur le tableau (4.4), dans la zone II du plasma, le mécanisme de perte électronique par diffusion vers les parois est plus important et la création des paires électron-ion se voit limitée par la diminution des processus d'ionisation. La coexistence de ces deux phénomènes est la conséquence de la diminution de la densité et de l'énergie des électrons chauds qui sont les plus à même à ioniser le gaz, mais aussi à diffuser plus rapidement du fait de leur énergie plus grande. Or, ces électrons chauds jouent un rôle capital dans les processus de création des paires électron-ion. La réduction de leur densité contribue à la baisse de celle des électrons froids et donc de la densité électronique totale. La baisse de l'énergie des électrons chauds en fonction de la distance radiale est clairement observable sur les variations de la queue des FDEE. En effet, sous l'effet du champ électrique de charge d'espace, les électrons ayant une vitesse plus importante diffusent plus vite que les électrons à faible énergie. En se déplaçant vers les parois, l'énergie qu'ils cèdent par collisions dans leur parcours se retrouve non-compensée du fait de l'absence de champ électrique extérieur (zone de diffusion dans laquelle le champ électrique de la décharge est nul). Par conséquent, l'énergie avec laquelle ils arrivent à la paroi est nettement inférieure à celle acquise dans le centre de la décharge.

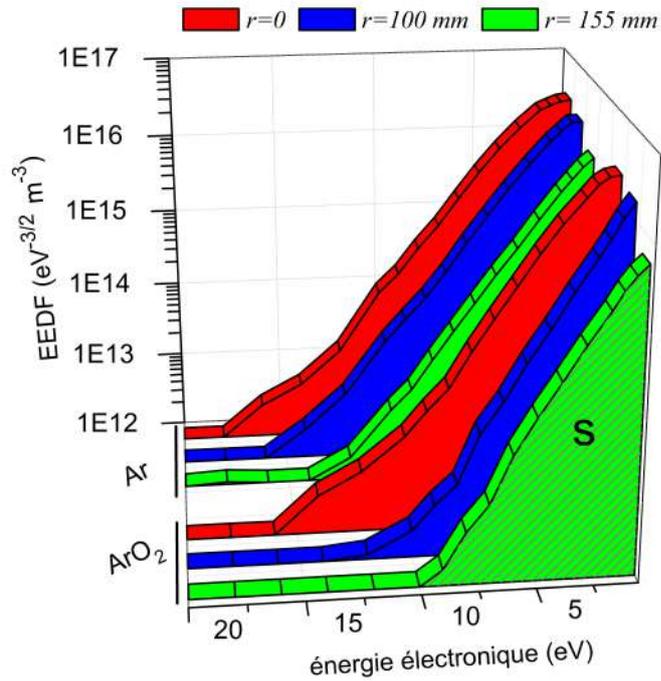


Figure 4.30 – Variations de la FDEE en fonction de la position radiale dans le cas d'un plasma d'ArO₂ à 15 Pa et 150 W.

Dans tous les cas, les fonctions de distribution mesurées dans l'argon contiennent plus d'électrons chauds et froids que celles mesurées dans l'ArO₂ à la même position. Ce qui explique pourquoi la densité électronique est plus élevée dans l'argon que dans l'argon oxygène.

4.5 Étude des plasmas d'air

Des travaux portant sur des applications utilisant les plasmas d'air à basse pression sont très largement présents dans la littérature. Ces plasmas sont essentiellement employés pour le traitement de surfaces [132, 133], la stérilisation [134–137] ou encore le contrôle localisé des écoulements aérodynamiques [138]. D'autres travaux, plus théoriques [139, 140], s'intéressent à la modélisation des plasmas contenant des mélanges d'azote et de dioxygène à des proportions plus ou moins proches de la composition de l'air synthétique. Pour interpréter les résultats obtenus dans les plasmas d'air étudiés dans cette section, nous allons donc faire référence à des travaux effectués dans des plasmas d'air, mais aussi dans des mélanges $N_2 - O_2$ où les proportions des deux gaz sont proches de celles de l'air ($N_2 \sim 80\%$; $O_2 \sim 20\%$).

4.5.1 Effet des conditions opératoires sur T_e , n_e , V_p et V_f

Dans un premier temps, nous allons nous focaliser sur les variations des paramètres fondamentaux du plasma en fonction des conditions opératoires de pression et de puissance micro-onde. La figure 4.31(a) montre l'effet de la pression du gaz sur la température électronique T_e et la température effective T_{eff} mesurées par la sonde de Langmuir. Les mesures ont été effectuées dans l'axe de la source à 8,5 cm de celle-ci avec une puissance micro-onde de 150 W. Pour rappel : T_e est la température électronique calculée en utilisant l'équation (2.4), qui suppose une distribution maxwellienne, et T_{eff} la température électronique effective calculée de l'intégrale de la fonction de distribution (Eq. (2.5)).

Comme on peut le voir sur les graphiques de la figure 4.31(a), la température électronique est inférieure à celles obtenues dans les plasmas d'argon et d' ArO_2 étudiés dans les mêmes conditions (une différence d'environ 1 eV en moyenne). La baisse de la température électronique avec l'augmentation de la pression, obtenue dans les cas de l'Ar et de l' ArO_2 , est également visible dans les plasmas d'air entre 10 et 35 Pa. Toutefois, une légère tendance à la hausse de cette grandeur est perceptible à partir de 35 Pa. Ceci est probablement provoqué par la baisse de la densité électronique, dans le plan de la source à $z=0$, qui approcherait le seuil de résonance électronique. Ce phénomène intervient quand la fréquence plasma est égale à la fréquence de l'onde excitatrice lorsque $n_e = n_c = 7,4 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$. Nous discuterons de ce phénomène de résonance plus en détails dans la section dédiée à l'étude des variations radiales de la température électronique.

Les variations du potentiel plasma et du potentiel flottant en fonction de la pression sont représentées sur la figure 4.31(b). Les valeurs de V_p sont très proches de celles mesurées dans les plasmas d'argon et d' ArO_2 (entre 8 et 10 eV). Toutefois, dans le cas présent, le potentiel flottant enregistre une baisse drastique à partir de 35 Pa, due à la chute brutale de la densité électronique pour des pressions supérieures à 35 Pa. En effet, comme le montre la figure 4.31(c), la densité électronique mesurée à 65 Pa

$(2,45 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3})$ est ~ 100 fois plus faible que celle obtenue à 35 Pa ($1.1 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$). Cette chute de la densité électronique correspond à une baisse d'un rapport de 65 du degré d'ionisation du plasma. Ce dernier paramètre est calculé en divisant la densité électronique n_e par la densité des neutres $n_g = p/(k_B T_g)$; où p est la pression du gaz en Pascal; k_B la constante de Boltzmann et T_g la température du gaz supposée constante et égale à 400 K.

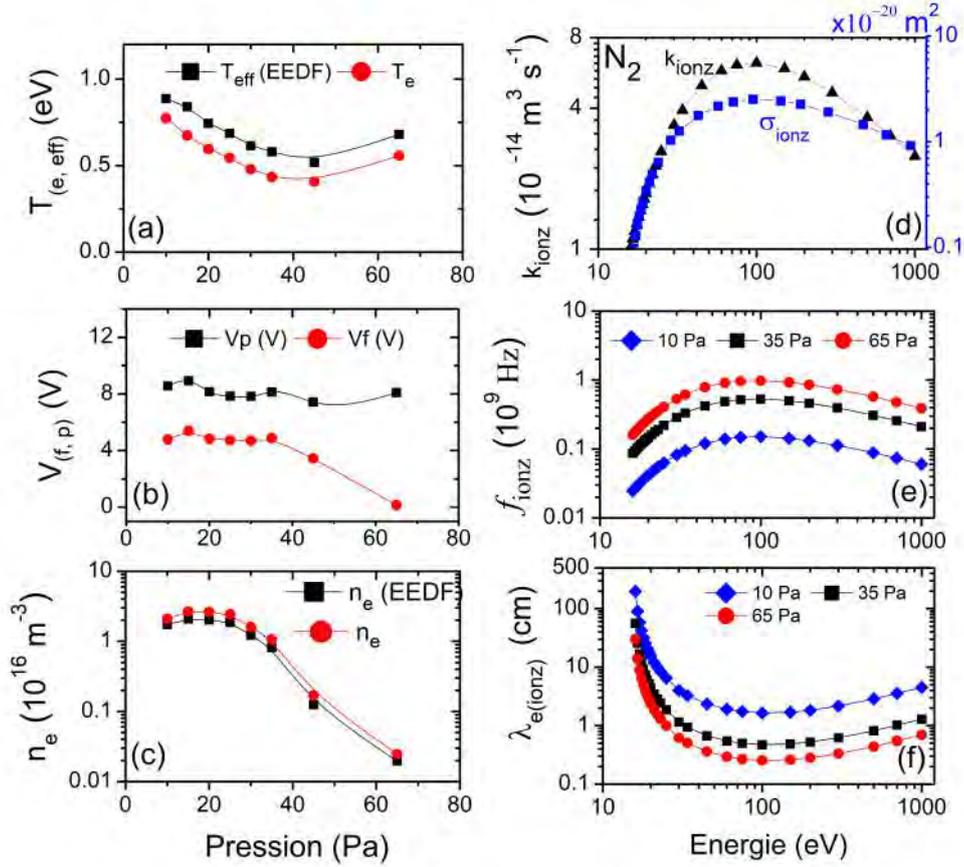


Figure 4.31 – Variations de la température électronique (a), du potentiel plasma et du potentiel flottant (b) et de la densité électronique (c) en fonction de la pression du gaz à 150 W. Calculs théoriques de k_{ionz} et de σ_{ionz} (d), de f_{ionz} (e) et de $\lambda_{e(\text{ionz})}$ (f) correspondant à la molécule d'azote en fonction de l'énergie électronique à différentes pressions.

Pour mieux comprendre l'effet de la pression sur les paramètres plasma étudiés dans cette section, il est important de voir l'effet de cette dernière sur le libre parcours moyen électronique $\lambda_{e(\text{ionz})}$, qui est une longueur caractéristique de la distance que parcourt l'électron entre deux collision successives, et sur la fréquence d'ionisation f_{ionz} qui renseigne sur le nombre d'ionisations produites par seconde dans le plasma.

Le point de départ du calcul de ces deux grandeurs réside dans la connaissance de la

section efficace d'ionisation σ_{ionz} . Dans ce travail, nous ne considérons que les collisions ionisantes entre les électrons et les molécules d'azote. Les valeurs de σ_{ionz} utilisées dans le calcul sont tirées des travaux de Rapp *et al.* [141]. Comme on peut le voir sur la figure 4.31(d), σ_{ionz} dépend des électrons ayant une énergie supérieure au seuil d'ionisation de la molécule N_2 (15,6 eV). Le libre parcours moyen est déduit de l'inverse du produit de la section efficace par la densité de l'azote moléculaire ($\lambda_{e(ionz)} = 1/(\sigma_{ionz} n_g)$). Le coefficient d'ionisation par impact électronique k_{ionz} qui en découle est représenté sur la même figure 4.31(d). Ce coefficient permet de calculer la fréquence des collisions $f_{ionz} = k_{ionz} n_g$. Au même titre que σ_{ionz} , on peut voir que k_{ionz} est également dépendant de l'énergie électronique. Les valeurs de k_{ionz} sont obtenues par ajustement des valeurs calculées à l'aide du logiciel Bolzig+ [142] développé au sein du laboratoire LAPLACE de Toulouse. La relation liant k_{ionz} à l'énergie électronique, $k_B T_e$, est la suivante : $k_{ionz} = \exp[-26,83 - 0,64 k_B T_e - 63,06/(k_B T_e) + 88,98/(k_B T_e)^2 - 54,2/(k_B T_e)^3]$.

La figure 4.31(e) montre l'évolution de la fréquence d'ionisation de la molécule de N_2 par impact électronique en fonction de l'énergie électronique à 10, 35 et 65 Pa. Les courbes de f_{ionz} indiquent qu'ils se créent plus d'électrons par seconde à 65 Pa qu'à 35 et 10 Pa (typiquement, selon ces résultats, ils se créent 10 fois plus d'électrons à 65 Pa qu'à 10 Pa). Ce qui devrait à *priori* correspondre à des densités électroniques plus élevées à plus haute pression (65 Pa). Cependant, il ne faut pas perdre de vue que la pression du gaz détermine le libre parcours moyen des électrons, et donc les processus d'ionisation dans le plasma. En effet, comme on peut le voir sur la figure 4.31(f), $\lambda_{e(ionz)}$ diminue avec l'augmentation de la pression, ce qui témoigne de l'augmentation du nombre de collisions électrons-neutres. L'augmentation de ces dernières réduit la population des électrons dont l'énergie est supérieure au seuil d'ionisation de l'azote moléculaire en favorisant les processus nécessitant moins d'énergie, telles que les excitations ou l'ionisation par étape.

Si l'on fixe la pression et on fait varier la puissance micro-onde de la décharge, on obtient les résultats observables sur la figure (4.32). Comme cela était le cas dans les plasmas d'argon et d' ArO_2 étudiés précédemment, la figure 4.32(a) montre que la température électronique varie très peu dans la gamme de puissance étudiée. La température effective (T_{eff}) est légèrement en dessus de la température maxwellienne (T_e), ce qui s'explique par le fait que l'équation (2.4) permettant de déterminer cette température ne tient pas compte de la déviation de la FDEE par rapport à la forme maxwellienne.

L'écart entre le potentiel plasma et le potentiel flottant reste quasi constant pour des puissances supérieures à 95 W, comme on peut le voir sur la figure 4.32(b). Cette différence est l'image de l'énergie cinétique moyenne des électrons récoltés par la sonde dans les conditions de la mesure. A pression constante, et pour des densités supérieures à $10^{16} m^{-3}$, cette différence dépend essentiellement de la température électronique (*voir*

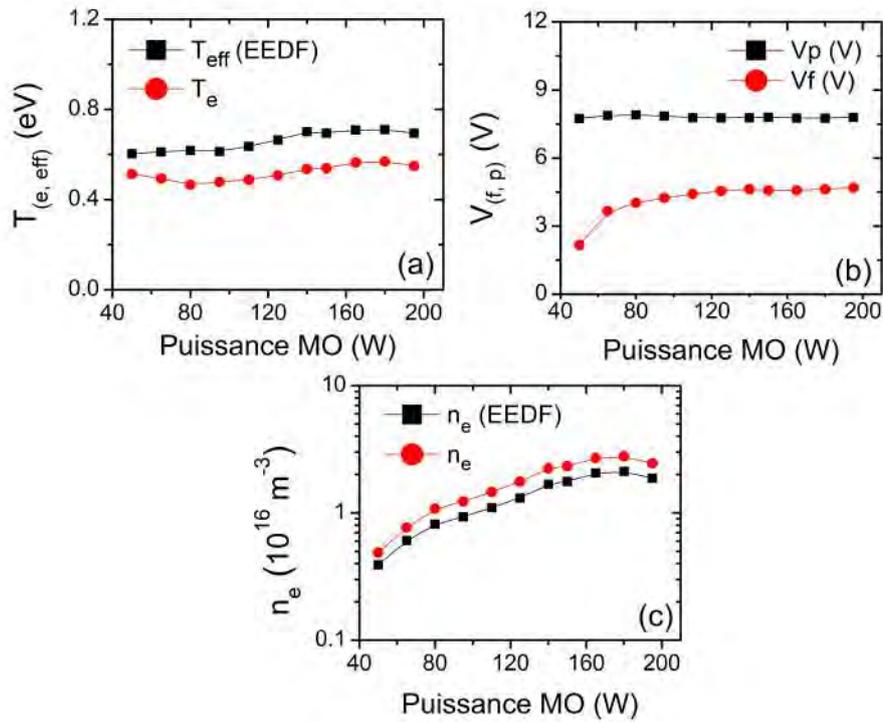


Figure 4.32 – Influence de la puissance micro-onde de la décharge sur : (a) la température électronique, (b) le potentiel flottant et le potentiel plasma, et (c) la densité électronique. Conditions de mesures : $r=0$, $z=8,5 \text{ cm}$, $p=15 \text{ Pa}$.

les explications sur la figure (4.9)). Le fait que cette dernière ne varie que très peu avec l'augmentation de la puissance, l'écart entre V_f et V_p reste sensiblement constant. Pour des puissances allant de 50 à 95 W, le potentiel flottant varie avec la puissance (hausse de 1 V entre 50 et 95 W). Cela est dû à la faible densité électronique pour laquelle un faible potentiel de sonde suffit pour établir l'égalité entre les courants électroniques et ioniques à la surface de la sonde.

L'évolution de la densité électronique en fonction de la puissance est représentée sur la figure 4.32(c). A pression constante, l'élévation de la puissance de la décharge engendre une augmentation dans la densité des électrons chauds et accroît la fréquence d'ionisation du gaz. La relation liant f_{ionz} à l'énergie électronique est représentée sur la figure (4.31(d)). En effet, on voit sur ces graphes que la présence des électrons à plus haute énergie dans la décharge accroît le nombre de collisions ionisantes et engendre une élévation du degré d'ionisation du plasma.

4.5.2 Les FDEE dans les plasmas d'air

4.5.2.1 La forme globale de la FDEE

Pour mieux comprendre les effets de la pression et de la puissance micro-onde sur les grandeurs du plasma étudiées dans la section précédente, il est intéressant de voir l'influence de ces deux paramètres sur la fonction de distribution en énergie des électrons FDEE. Comme il a été discuté précédemment, cette fonction permet d'établir un lien entre la densité et l'énergie cinétique d'une population électronique donnée, et permet une analyse qualitative des processus engendrés par les collisions électron-lourd. En examinant les changements de la FDEE en fonction des conditions opératoires, il est possible de constater l'impact d'un mécanisme donné en observant simplement la densité des électrons ayant une énergie nécessaire à sa production. Par exemple, si à puissance fixe, la partie correspondante à la queue de la FDEE baisse avec l'augmentation de la pression, cela signifie une baisse de la densité des électrons chauds, ce qui implique nécessairement la baisse de la densité électronique du plasma.

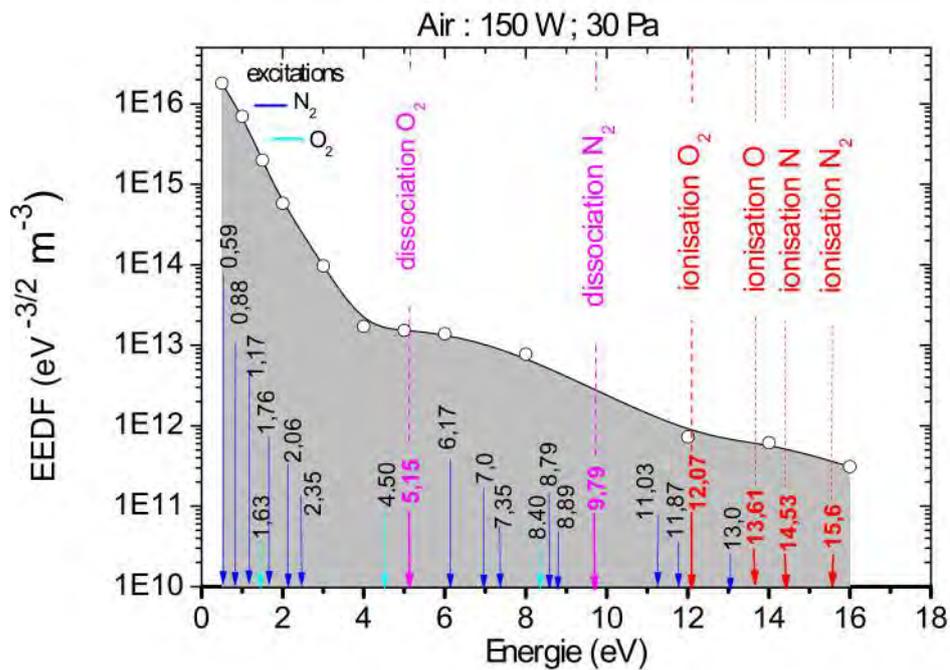


Figure 4.33 – Exemple d'une FDEE mesurée dans un plasma d'air à 15 Pa et 150 W. Les flèches indiquent l'énergie nécessaire à la production de certains mécanismes (excitation, dissociation et ionisation) par impact électronique.

La figure (4.33) montre un exemple de FDEE mesurée dans un plasma d'air à 30 Pa et 150 W. On montre sur cette figure les énergies électroniques nécessaires à l'excitation, la dissociation et l'ionisation des molécules N_2 et O_2 . Les flèches bleues sur la figure

représentent les énergies d'excitation des états vibrationnels (v) de la molécule d'azote responsables des émissions majoritaires du plasma (1^{er} systèmes positif et négatif et le 2nd système positif de l'azote). Les spectres d'émission des plasmas d'air étudiés dans ce travail seront discutés plus en détails dans la suite de ce chapitre.

La partie basse énergie de la FDEE est dominée par l'excitation des premiers états vibrationnels de N_2 qui intervient à des énergies relativement basses (entre 0,5 et 3,5 eV) où les collisions inélastiques entre les électrons et les états vibrationnels de N_2 sont dominantes. La dissociation des molécules de l'oxygène et de l'azote, qui se produit respectivement à 5,15 et 9,79 eV, est essentiellement provoquée par impact électronique direct. Les énergies de la première ionisation atomique ((O) : 13,61 eV et (N) : 14,53 eV) et moléculaire ((O_2) : 12,07 eV (N_2) : 15,6 eV) sont représentées par des flèches rouges sur la figure (4.33). Ces processus font intervenir des énergies électroniques plus élevées et participent de manière significative aux mécanismes de production électronique. La partie de la FDEE correspondant à cette gamme d'énergie varie énormément avec la pression et la puissance comme nous allons le voir sur les tracés des FDEE.

La forme générale de la FDEE est typique des plasmas de diffusion où l'azote moléculaire domine la composition du gaz plasmagène. On peut observer sur cette FDEE une abrupte décroissance correspondant à des énergies inférieures à $\sim 3,5$ eV, ce qui est dû à l'excitation de l'état fondamental électronique des niveaux vibrationnels de N_2 . En effet, la section efficace totale d'excitation de ces niveaux augmente doucement jusqu'à atteindre le seuil d'excitation, puis croît soudainement pour former un pic étroit aux environs de 2,5 eV [143]. La température électronique (maxwellienne) dans cette zone est très proche de la température vibrationnelle de N_2 [144].

Une autre caractéristique importante de ce type de FDEE est l'apparition d'un plateau dans le corps de la fonction (le début du plateau change avec les conditions opératoires mais finit généralement aux alentours de 6,2 eV). La formation de ce plateau est gouvernée par la densité des niveaux vibrationnels $v = 3 - 8$ de la molécule d'azote, communément appelée « *distribution de Trinor – Gordiets* » [145]. Il apparaît suite aux collisions électroniques superélastiques des états vibrationnels qui cèdent une partie de leur énergie aux électrons en engendrant l'élévation de l'énergie cinétique de ces derniers [144, 146]. Pour les mêmes raisons (collisions superélastiques), un second plateau est souvent perceptible à 12,2 eV ; légèrement visible sur la figure (4.33).

Pour résumer, on peut dire que la forme globale des FDEE mesurées dans les plasmas d'air étudiés dépend de la densité et de l'énergie des états vibrationnels de la molécule d'azote. La partie basse énergie est voisine de la forme maxwellienne et la température électronique correspondante est proche de la température vibrationnelle de N_2 . Les deux plateaux qui se forment dans le corps de la FDEE au voisinage de 6,2 et 12,4 eV sont dus aux collisions superélastiques entre les états vibrationnels et les électrons. De façon

générale, les FDEE mesurées dans l'air sont loin de la distribution maxwellienne.

4.5.2.2 Influence des conditions de pression et de puissance

Après avoir présenté la forme globale des FDEE mesurées dans nos plasmas d'air, nous allons maintenant discuter de leurs variations en fonction de la pression et de la puissance. La figure 4.34(a) montre la décroissance de la FDEE avec l'augmentation de la pression de l'air dans l'enceinte. La chute drastique de la densité électronique entre 35 et 65 Pa précédemment observée sur la figure 4.31(c) se confirme sur les FDEE. En effet, la baisse de la partie haute énergie de la FDEE en fonction de la pression témoigne de la réduction des électrons chauds responsables des processus d'ionisation dans le plasma. De plus la partie basse énergie et la queue de la FDEE mesurée à 65 Pa se détachent franchement de celles mesurées aux autres pressions à cause de la faible densité électronique à cette pression. La décroissance de la température électronique en fonction de la pression est également interprétable à partir des FDEE. Celle-ci étant déduite de la pente correspondant à la partie maxwellienne de la fonction de distribution, la baisse de cette dernière engendre une chute de la valeur de la pente et donc de la température électronique. A pression

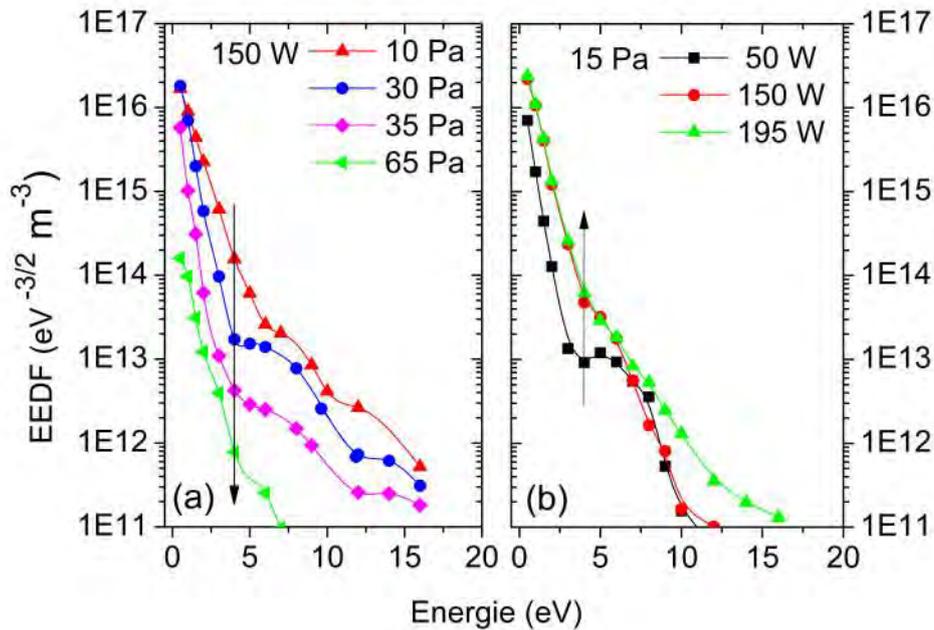


Figure 4.34 – Variations de la fonction de distribution en fonction de la pression (a) et de la puissance micro-onde (b) dans le cas des plasmas d'air.

fixe (15 Pa), l'augmentation de la puissance micro-onde de la décharge s'accompagne d'une augmentation de la FDEE (figure 4.34(b)). Ceci est plutôt prévisible et montre que la densité électronique augmente avec la puissance (figure 4.32(c)). Dans toutes les

FDEE de la figure (4.34), le plateau qui se forme aux alentours de 6,2 eV est visible mais sa largeur varie selon les conditions opératoires. En effet, la largeur du plateau est plus grande à 30 Pa dans les conditions de la figure 4.34(a) et à 50 W dans celles de la figure 4.34(b). Ceci peut nous indiquer les conditions dans lesquelles l'effet des collisions superélastiques est important. Une tendance à la forme maxwellienne de la queue de la fonction de distribution est observable sur la FDEE mesurée à 195 W ce qui est probablement dû à l'augmentation des collisions électron-électron et à la diminution des collisions superélastiques.

4.5.3 Distributions radiales des grandeurs mesurées par la sonde de Langmuir

Dans les paragraphes suivants, nous discuterons de l'influence de la distance radiale sur les paramètres du plasma mesurés par la sonde de Langmuir. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux évolutions radiales de la température et de la densité électroniques à différentes pressions. Nous présenterons ensuite les changements de la FDEE en fonction de la distance par rapport à l'axe de la source.

Sur la figure (4.35) sont représentées la densité électronique (a), la température effective (b) et la fréquence plasma (c) en fonction de la distance radiale pour quatre pressions différentes (10, 15, 20 et 25 Pa).

Comme on peut le voir sur la figure 4.35(a), la densité électronique décroît en allant du centre vers le bord de la décharge, et ce pour toutes les pressions étudiées. Cette décroissance concorde avec les résultats obtenus dans les plasmas d'argon et d' ArO_2 étudiés précédemment. Le phénomène de diffusion reste le processus majoritaire des pertes électroniques avec une coexistence des trois modes (ambipolaire, transition, libre).

Au plus près du centre ($z=0$), le mode ambipolaire semble dominer les processus de diffusion (bon accord entre les valeurs mesurées et calculées moyennant l'équation (4.12) qui décrit le régime ambipolaire parfait). Dans le corps de la décharge, apparaît une large zone caractérisée par une forte séparation des charges ($n_{i+} = C_1 n_e + C_2 n_{i-}$), conférant aux électrons un coefficient de diffusion plus grand que celui des ions (positifs et négatifs). A proximité de la paroi, un régime de diffusion libre se met en place avec comme conséquence une diffusion électronique complètement indépendante de celle des ions.

La décroissance de la densité électronique entre le centre et le bord de la décharge est similaire à celle obtenue dans les plasmas d'argon et d' ArO_2 (baisse d'une décade environ).

Concernant la température effective, on peut voir sur la figure 4.35(b) que celle-ci reste globalement constante sur toute la distance radiale étudiée. Toutefois, il est intéressant de voir qu'à partir de 140 mm de l'axe, une légère hausse est perceptible sur les valeurs

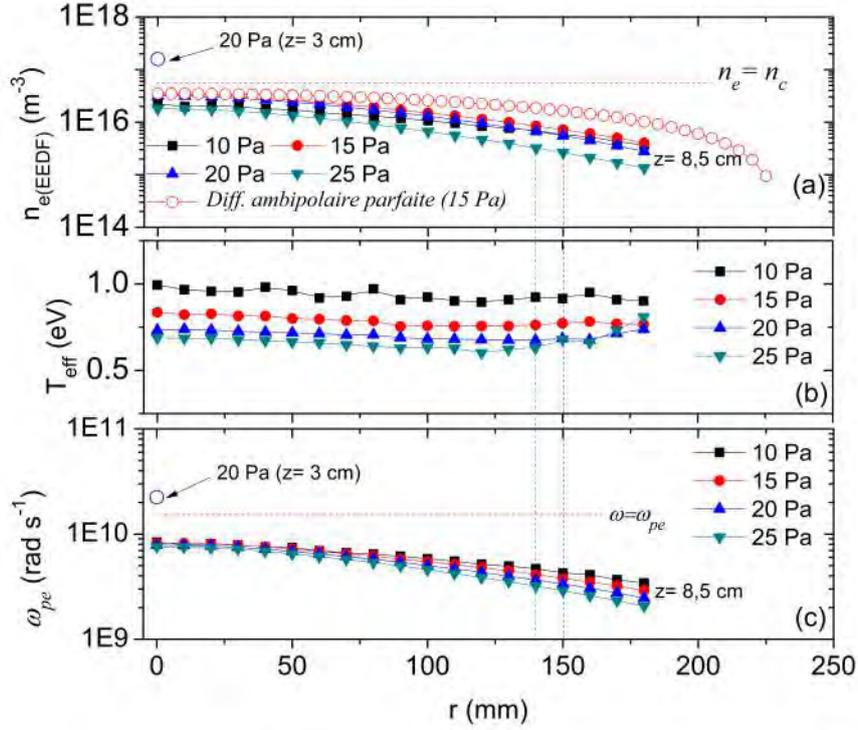


Figure 4.35 – Distributions radiales de la densité électronique (a), de la température effective (b) et de la fréquence plasma (c) à différentes pressions en fonction de la distance radiale. Les mesures ont été effectuées à $z= 8,5$ cm pour une puissance micro-onde de 150 W.

mesurées à 20 et 25 Pa. Ce phénomène n'est pas observé sur les courbes de la température effective mesurée à 10 et 15 Pa. Intuitivement, on pourrait supposer que cette élévation est liée au mode de chauffage électronique, et que l'endroit exact de son apparition dépend de la pression du gaz. Pour étayer ces deux hypothèses, il faut regarder du côté de la densité électronique. En effet, comme l'indique la figure 4.35(a), les valeurs de la densité électronique en fonction de la pression sont toujours inférieures à la densité critique ($n_c = 7,4 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$), ce qui suppose la prédominance du mode de chauffage en volume. Au voisinage de la source ($r = z = 0$), cette valeur peut être dépassée, comme le montre la valeur mesurée à $z= 3$ cm. Comme la densité électronique décroît largement selon la position radiale, il y aurait donc des endroits sur le rayon où la condition $n_e = n_c$ est satisfaite. Cette égalité se produit à la condition de résonance entre la pulsation de l'onde excitatrice ω et la pulsation plasma ω_{pe} (connue également sous le nom de « la fréquence de Langmuir »). Elle s'établit à l'annulation de la permittivité du plasma ($\epsilon_p = 0$) [147] :

$$\omega = \omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_c e_0^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (4.19)$$

L'augmentation de T_{eff} observée à 20 et 25 Pa peut donc s'interpréter comme liée à

un phénomène de résonance lors duquel les électrons absorbent une importante quantité d'énergie de l'onde électromagnétique. Ce transfert d'énergie s'effectue par le biais de la composante du champ électrique parallèle au gradient de densité [148–150]

On peut voir également que la position de la zone de résonance change avec la pression de travail. A plus haute pression (25 Pa), le début de la résonance est localisé à 140 mm de l'axe de la source. A mesure que la pression diminue, la zone de résonance s'approche des parois du réacteur. Dans notre cas, sa position est décalée d'environ 10 mm entre 25 et 20 Pa. A plus basse pression (10 et 15 Pa), la zone de résonance est probablement localisée à des positions très proches de la paroi. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas pu l'observer sur les courbes de T_{eff} correspondant à ces deux pressions (mesures limitées à 180 mm de l'axe). Pour la même raison, la résonance n'a pas été observée sur les courbes de la température électronique en fonction de la distance radiale dans les cas de l'argon et de l' ArO_2 . La figure (4.36) illustre les conditions d'apparition de la résonance en fonction du déplacement radial de la densité critique.

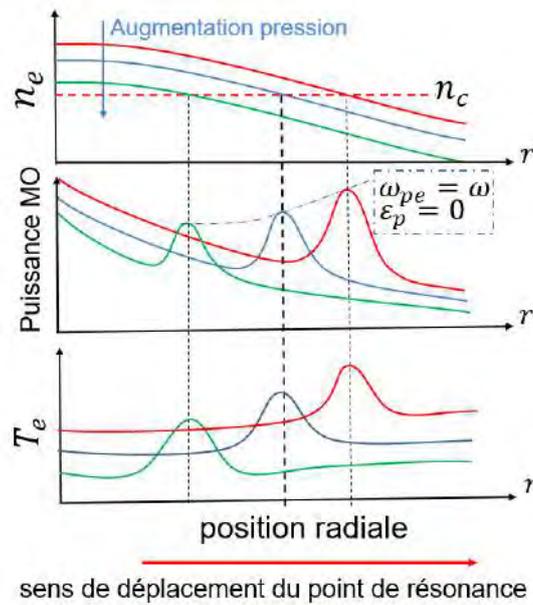


Figure 4.36 – Schéma explicatif du phénomène de résonance et du déplacement radial de la zone de résonance en fonction de la position de la densité critique. Représentation inspirée du travail de Ghanashev et al. [14].

Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution de la FDEE en fonction de la distance radiale. La figure (4.37) représente les variations radiales de la FDEE à 10, 15, 20 et 25 Pa. On voit que, sur toutes les pressions étudiées, le corps de la fonction de distribution décroît en allant du centre du plasma vers les parois du réacteur. Ce résultat est plutôt concordant avec la décroissance radiale de la densité électronique observée sur la figure 4.35(a) précédente. Les deux plateaux à 6,2 et à 12,4 eV sont toujours visibles et

sont plus prononcés au fur et à mesure que l'on augmente la pression et que l'on s'écarte du centre de la décharge. Ce fait est probablement lié à la baisse de la concentration des états métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N_2(B^3\Pi_g)$ avec l'augmentation simultanée de la pression et de la position radiale. Ce qui provoque à la fois un accroissement des collisions superélastiques entre états vibrationnels et une diminution des collisions superélastiques entre les électrons et les états vibrationnels [151]. Nous rappelons ici que l'apparition des deux plateaux est fortement liée à la concentration des dix premiers états vibrationnels de l'azote. Il est également intéressant de voir qu'à partir de 20 Pa, la queue de FDEE

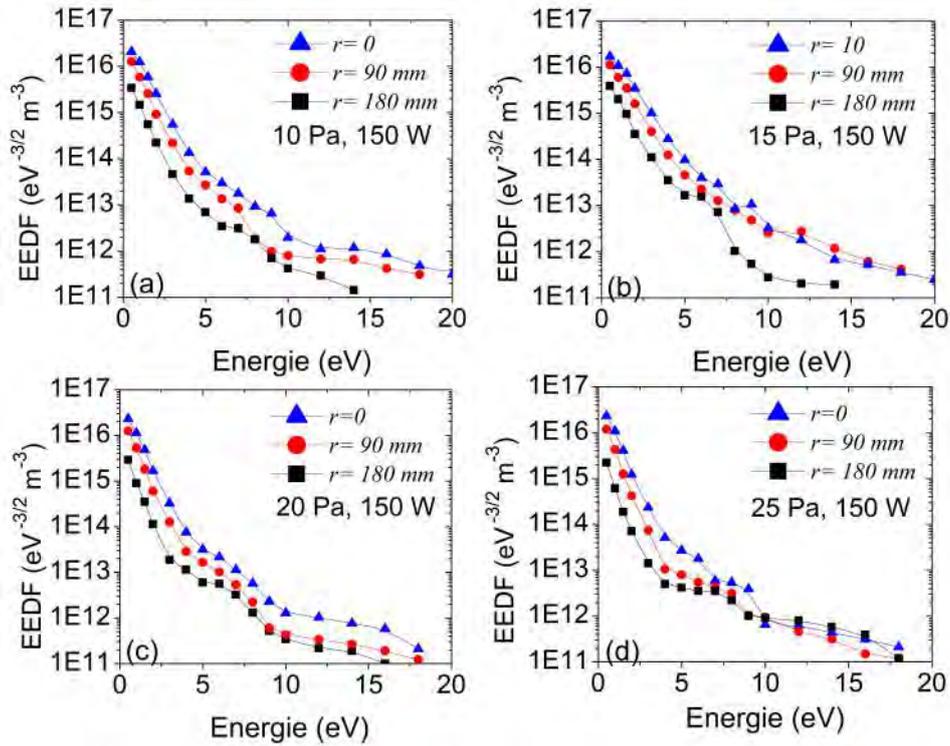


Figure 4.37 – Variations radiales de la FDEE à 10 (a), 15 (b), 20 (c) et 25 Pa (d) pour une puissance micro-onde de 150 W à $z = 8,5$ cm.

mesurée à 180 mm tend à rattraper celles mesurées à 90 mm et au centre. Ce fait est très accentué sur les courbes des FDEE mesurées à 25 Pa où les trois queues sont quasiment confondues. Ce résultat peut s'expliquer par le phénomène de résonance précédemment discuté. En effet, nous avons pu voir sur les graphiques de T_{eff} présentés sur la figure 4.35(b) qu'un phénomène de résonance se met en place à partir de 140 mm de l'axe de la source et s'étend jusqu'à 180 mm de celui-ci. Il se trouve qu'à 25 Pa, un pic de T_{eff} est obtenu à cette dernière position. Nous pouvons donc suggérer qu'à 180 mm, l'élévation de la queue de la FDEE est provoquée par une forte absorption par les électrons de la puissance de l'onde électromagnétique. Cette absorption résonante est suffisamment importante pour voir apparaître une nette augmentation de la population

des électrons chauds sur la FDEE. A 20 Pa, le pic de résonance n'étant pas encore atteint, l'élévation de la queue de la FDEE est moins importante qu'à 25 Pa.

4.5.4 Étude des émissions optiques

Dans cette section, nous allons nous intéresser aux émissions optiques des plasmas d'air étudiés dans ce travail. Des exemples de spectres mesurés dans différentes conditions de pression et de puissance sont représentés sur la figure (4.38). On peut voir sur ces spectres que les émissions du plasma sont dominées par les deux systèmes positifs de l'azote. Les émissions majoritaires du premier système positif (PSP) ($B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$) sont engendrées par les transitions (v', v'') entre les états électroniques $B^3\Pi_g$ et $A^3\Sigma_u^+$ de la molécule d'azote : (7,4) ; (5,1) ; (9,5) et (9,4). Ils correspondent respectivement aux longueurs d'onde suivantes : 654,8 ; 612,7 ; 590,6 et 547,8 nm. Le second système positif (SSP : $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$) est quant à lui dominé par les transitions à : 315,9 nm (1,0) ; 337,1 nm (0,0) ; 357,6 nm (0,1) et 491,6 nm (1,7). Les spectres sont également marqués par la présence de premier système négatif (PSN) de N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$) dominé par les transitions (0,0) à 391,4 nm et (0,1) à 427,8 nm. Les émissions de NO_γ (0,1) : 236,1 nm,

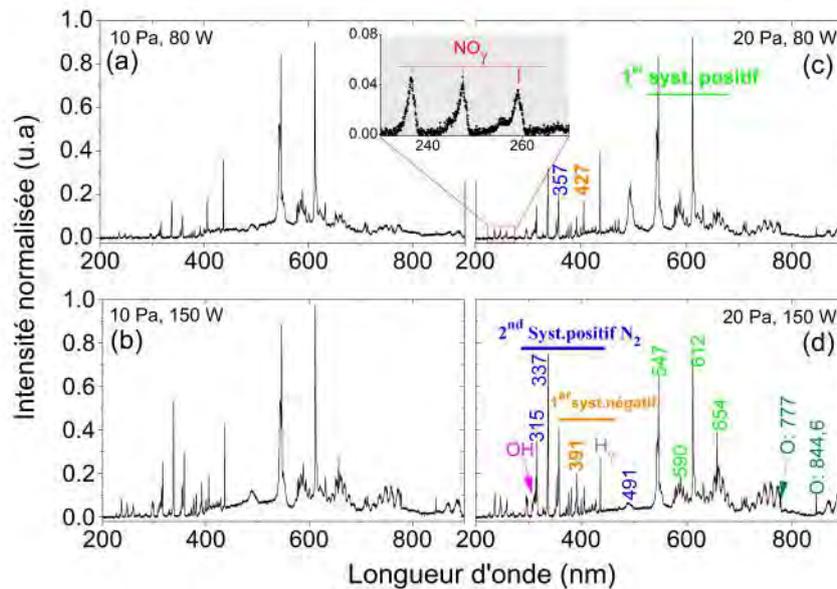


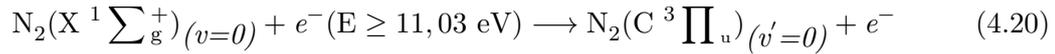
Figure 4.38 – Spectres d'émission intégrés temporellement (temps d'exposition = 400 ms) mesurés dans des plasmas d'air à 10 Pa : (a) 80 W ; (b) 150 W et à 20 Pa : (c) 80 W ; (d) 150 W.

(0,2) : 247,3 nm et (0,3) : 258,9 nm ; de OH (306-308 nm) et de l'oxygène atomique (777 et 844 nm) sont également observées. Ces éléments, importants dans la formation des espèces réactives de l'azote et de l'oxygène, jouent un rôle dans la décontamination biologique [152].

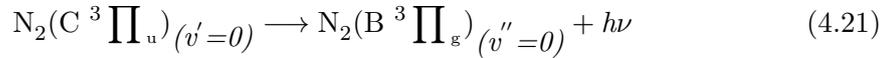
4.5.4.1 Production des espèces réactives

La figure (4.39) montre l'effet de la pression du gaz et de la puissance sur les intensités du SSP (337 nm), du PSN (N_2^+ : 427 nm et 391 nm), ainsi que les émissions de l'oxygène O (777 nm), de OH (308 nm) et du monoxyde d'azote NO (236,1 nm). Les mesures ont été effectuées dans les conditions suivantes : $z = 8,5$ cm et $r = 18$ cm.

On voit clairement sur le graphique de la figure 4.39(a) que toutes les émissions décroissent avec l'augmentation de la pression de l'air dans l'enceinte. Cette tendance suit l'évolution de la densité électronique en fonction de la pression reportée sur la figure 4.31(c). Un maximum d'intensité est obtenu au voisinage de 20 Pa correspondant à un maximum de la densité électronique. Cette corrélation entre les intensités d'émission et la densité électronique est plutôt connue, notamment pour la désexcitation de l'état électronique $C^3\Pi_u$ qui est essentiellement peuplé par impact électronique direct depuis l'état fondamental suivant la réaction :



L'émission du second système positif à 337,1 nm s'effectue par le processus de désexcitation suivant :



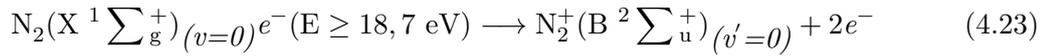
Ce dernier processus montre que l'intensité d'émission à 337,1 nm est directement proportionnelle à la concentration de l'état électronique $N_2(C^3\Pi_u)$. La mesure de cette intensité permet donc d'avoir une approximation de la concentration de l'état $N_2(C^3\Pi_u)$ qui peut être liée à la densité de l'état fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ et à la FDEE moyennant la relation suivante [153]

$$N_2(C^3\Pi_u) \sim N_2 X^1\Sigma_g^+ \int_{\epsilon_1}^{\epsilon_{max}} \sigma_{N_2}(\epsilon) d\epsilon \quad (4.22)$$

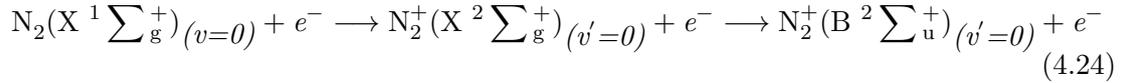
où $\sigma_{N_2}(\epsilon)$ est la section efficace d'excitation en fonction de l'énergie électronique et ϵ_1 l'énergie seuil d'excitation de la molécule N_2 .

Il est intéressant de voir que la relation (4.26) permet d'expliquer l'évolution de l'intensité d'émission à 337,1 nm, à la fois en fonction de la concentration de l'état fondamental (et donc de la pression du gaz) mais aussi de la fonction de distribution en énergie des électrons (qui dépend aussi de la pression). A puissance fixe, l'augmentation de la pression du gaz s'accompagne de l'élévation de la concentration de la molécule d'azote à l'état fondamental et de la diminution de la partie haute énergie de la FDEE (figure 4.34(a)). La section efficace d'excitation de N_2 vers l'état $C^3\Pi_u$ quant à elle, présente un pic aux alentours de 11,03 eV pour ensuite décroître pour des énergies

supérieures à ce seuil. Il est assez connu que lorsque la pression augmente, les collisions élastiques entre les électrons et les espèces lourdes du plasma se voient augmentées, causant une élévation de la température des lourds et une diminution de celles des électrons. Dans ces conditions, la queue de la FDEE est baissée au fur et à mesure que la pression augmente, suggérant ainsi une baisse de la population électronique ayant des énergies supérieures au seuil d'excitation de l'état fondamental vers l'état $C^3\Pi_u$. La concentration de ce dernier état est donc réduite par l'augmentation de la pression ce qui justifie la diminution de l'intensité du pic d'émission observée à 337,1 nm. L'augmentation de cette même émission avec la puissance micro-onde représentée sur la figure 4.39(b) est justifiée par l'élévation de la population des électrons chauds de la FDEE avec l'augmentation de la puissance (*voir* figure 4.34(b)). L'état électronique excité $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ peut également être peuplé depuis l'état fondamental par des collisions électroniques dont l'énergie est supérieure à l'énergie du seuil d'excitation vers cet état (18,7 eV) :



ou encore par excitation en deux étapes :



L'émission de cet état suite à sa désexcitation vers l'état $X^2\Sigma_g^+$ se produit selon la réaction suivante :



dont le maximum d'intensité est observé à 391,4 nm. Pour des plasmas à faible température électronique (~ 3 eV), le peuplement de l'état $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ se fait depuis l'état fondamental de l'ion $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ et le coefficient d'excitation de ce mécanisme dépend très peu de la forme de la FDEE. En revanche, son peuplement par excitation depuis l'état fondamental de la molécule N_2 (réaction 4.23) est très sensible aux variations de la queue de la FDEE à cause de son seuil d'excitation plus élevé (18,7 eV) [154]. Ceci réduit la part de ce mécanisme au peuplement de l'état $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ qui est essentiellement dû au processus d'excitation à deux étapes (réaction 4.24). La concentration de la population de l'état excité $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ est, dans ce cas, proportionnelle à la concentration de l'ion N_2^+ à l'état fondamental ($X^2\Sigma_g^+$), multipliée par l'intégrale du produit de la FDEE et de la section efficace d'excitation de ce même ion :

$$N_2^+(B^2\Sigma_u^+) \sim N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + \int_{\epsilon_1}^{\epsilon_{max}} \sigma_{N_2^+}(\epsilon) d\epsilon \quad (4.26)$$

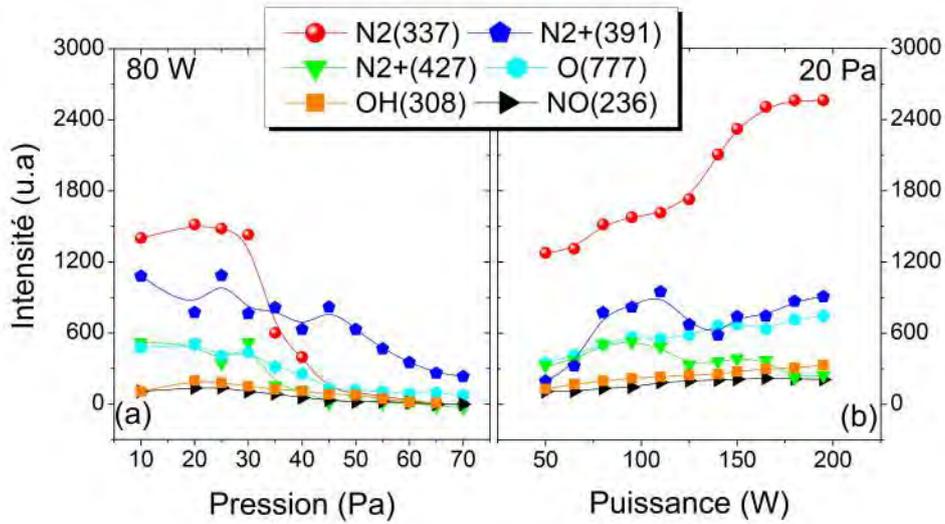


Figure 4.39 – Variation de quelques intensités en fonction de la pression à 80 W (a) et de la puissance micro-onde à 20 Pa (b).

On voit également sur la figure 4.39(a) que la décroissance de l'intensité d'émission à 391,4 nm en fonction de la pression est plus lente comparativement à celle du SSP à 337,1 nm. Cet effet est probablement dû à la faible réduction de la concentration de l'état $N_2^+(B^2 \Sigma_u^+)$ avec l'augmentation de la pression, provoquée par le processus d'excitation à deux étapes qui nécessite moins d'énergie électronique.

L'augmentation de la puissance s'accompagne d'une hausse des intensités des émissions étudiées. Là encore, on retrouve une similitude avec la hausse de la densité électronique en fonction de la puissance obtenue sur la figure 4.32(c). Globalement, cette hausse est étroitement liée à la partie haute énergie de la fonction de distribution qui augmente avec la puissance (figure 4.34((c)).

Les intensités d'émission de l'oxygène moléculaire O (777 nm) ; du monoxyde d'azote NO (236,1 nm) et du radical hydroxyle OH (308 nm) suivent les mêmes tendances que celle du SSP (337,1 nm) et du PSN (391,4 nm). Une augmentation quasi-linéaire de leurs intensités en fonction de la puissance est observable sur les graphiques de la figure 4.39(b). La production de NO dans l'air à l'équilibre thermodynamique est généralement décrite par le mécanisme de Zeldovich résumé par les trois réactions suivantes :





Toutefois, dans le cas d'un plasma hors équilibre, les mécanismes majoritaires de la création de NO sont essentiellement dus à des réactions ion-molécule [155] :



La réaction (4.30) se produit très rapidement ($10^{-12} - 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$), mais sa production nécessite la présence de l'ion O^+ dont la création requiert une énergie important. Les concentrations des ions moléculaires de N_2^+ et d' O_2^+ sont plus importantes que celles des ions atomiques mais les taux des réactions (4.31) et (4.32) sont plus faibles ($\sim 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{s}$) [156]. Dans notre cas, la production de NO par l'intermédiaire de la réaction 4.30 est probablement importante, notamment à plus haute puissance où la concentration de l'oxygène atomique est plus élevée (voir les émissions de O (777 nm) présentées sur la figure 4.39(b)). Ceci est certainement lié au fait que les énergies de dissociation et d'ionisation de la molécule d'oxygène (respectivement égales à 5,15 eV et 12,07 eV) sont plus faibles que celles de la molécule d'azote (9,79 eV et 15,6 eV). De plus, le rapport d'intensité $I(\text{O}_{777})/I(\text{NO}_{336})$ est quasiment constant (égale à $\sim 3,5$) dans toutes les conditions de pression et de puissance montrées sur la figure (4.39) ce qui laisse supposer que la création de NO est directement liée à la concentration de l'oxygène atomique.

Le radical OH quant à lui est essentiellement produit à la suite d'une collision dissociative de la molécule d'eau avec un électron (*voir* réaction 4.5). Notons que la présence de H_2O dans le plasma est due à l'air atmosphérique résiduel dont la composition varie de manière non-contrôlée, et à l'impureté du gaz précurseur. Un autre mécanisme majoritaire de la production du radical OH est provoqué par l'attachement dissociatif de la molécule d'eau par un impact électronique :



Les taux de réaction de ces deux processus (réactions 4.5 et 4.33) sont relativement élevées ($10^{-10} - 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$) et leurs productions nécessitent des températures électroniques assez basses (de l'ordre de 1-2 eV) [157]. Des réactions de dissociation de H_2O par des radicaux et des métastables peuvent également être à l'origine de la création du radical OH. On peut citer entre autres les réactions suivantes :





Les deux premiers processus (réactions (4.34) et (4.35)) se produisent très lentement à basse température (leurs taux de réaction sont très dépendants de la température du gaz et sont de l'ordre de $10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$ à 300 K) [158], ce qui réduit considérablement leur contribution à la création du radical OH. Par contre la réaction (4.36) est très rapide ($10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ à 300 K) [159]. Par conséquent, sa participation à la création du radical OH peut être importante.

4.6 Mesure de la puissance déposée à la surface

Dans cette section, nous allons voir l'effet des conditions opératoires sur la puissance P_{in} déposée à la surface du substrat dans le cas de l'air comme gaz plasmagène. La méthode de détermination de P_{in} est la même que celle utilisée dans les plasmas d'argon et d'argon-oxygène (voir section (3.1.1)). Les mesures de température ont été effectuées à différentes puissances micro-onde pour trois pressions (10, 15 et 20 Pa), tandis que les positions du substrat et du thermocouple sont maintenues fixes ($r=0$ et $z=8,5$ cm). Les résultats sont résumés sur la figure (4.40).

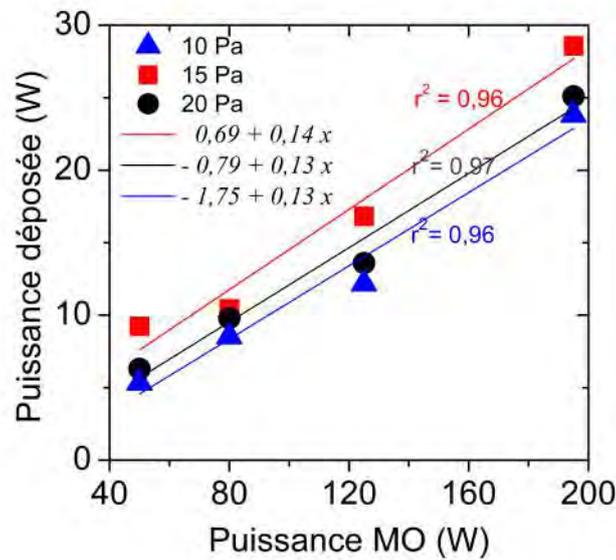


Figure 4.40 – Puissances déposées par le plasma à la surface du substrat (support de traitement) en fonction de la puissance micro-onde de la décharge à 10, 15 et 20 Pa.

On voit sur cette figure que la puissance P_{in} augmente avec la puissance micro-onde injectée dans la décharge pour les trois pressions étudiées. Les valeurs obtenues à 15 Pa sont très proches de celles mesurées dans les plasmas d'argon, dans des conditions

identiques (figure 4.12). A 80 W et 15 Pa par exemple, P_{in} est égale à 10,44 W dans l'air et à 9,49 W dans l'argon. Des maxima de puissance déposée sont obtenus à 15 Pa mais les valeurs de P_{in} prises à la même puissance restent globalement proches pour les trois pressions étudiées. La croissance de P_{in} en fonction de la puissance micro-onde décrit des droites avec des coefficients de corrélation acceptables tel qu'on le voit sur les droites de la figure (4.40). Les pentes de ces droites sont très proches les unes des autres, suggérant que la variation de la pression dans la gamme étudiée a peu d'effet sur la transmission de puissance depuis le plasma vers le substrat. En effet, comme on a pu le voir dans l'étude de P_{in} dans les plasmas d'argon, cette pente est représentative du taux de puissance transmise au substrat depuis le générateur. Autrement dit, elle représente le pourcentage de la puissance transmise rapportée à la puissance injectée dans la décharge. Sa valeur à 15 Pa dans l'argon est de 12,7% avec un coefficient de corrélation de 0,99. Dans le cas présent, elle est de 14% à 15 Pa et de 13% à 10 et 20 Pa pour des coefficients de corrélation légèrement inférieurs à ceux obtenus dans l'argon. Globalement la puissance transmise au substrat, posé au centre de la décharge à 8,5 cm de la source, est environ 7,5 fois plus petite que la puissance fournie par le générateur. Nous montrerons dans la suite que cette quantité de puissance est suffisante pour atteindre une température de substrat de 98°C pour une puissance générateur de 195 W.

4.7 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, une étude paramétrique de la source Hi-Wave a été effectuée dans l'argon, l' ArO_2 et l'air synthétique. Nous nous sommes intéressés aux variations des grandeurs caractéristiques du plasma telles que la densité et la température électronique, la FDEE et la puissance apportée par le plasma à la surface d'un substrat en verre en fonction des conditions opératoires de pression et de puissance. Les évolutions radiales et axiales de ces grandeurs ont également été étudiées. Les changements observés ont été analysés et discutés afin de tenter d'expliquer les mécanismes physiques régissant le comportement du plasma. Ainsi, le changement de mode de chauffage électronique, selon les conditions opératoires de puissance et de pression, a été montré. Nous avons observé que dans le cas des plasmas micro-onde, la densité électronique est un paramètre déterminant du comportement de la décharge. Quand cette densité est inférieure à la densité critique ($7,410^{16} m^{-3}$), nous sommes en présence d'un plasma sous-dense dans lequel le chauffage ohmique est le mécanisme dominant. Dans ces conditions, l'onde électromagnétique pénètre suffisamment dans le plasma pour provoquer le chauffage des électrons dans son volume. C'est ce que nous avons appelé le « chauffage en volume ». Ce mode de chauffage est caractérisé par de faibles densités et de fortes températures des électrons. En revanche, lorsque la densité électronique dépasse la densité critique, nous avons observé des changements vers un mode de chauffage de type collisionnel pour lequel l'onde excitatrice est concentrée sur une épaisseur de peau autour de la surface du

plasma. C'est pourquoi nous l'appelons mode de « chauffage en surface ». Dans cette zone, se forme une onde évanescence permettant le maintien du plasma. Partout ailleurs, l'ionisation du gaz se fait essentiellement par les électrons chauds qui s'échappent de la zone de l'onde évanescence formant ainsi un plasma de diffusion dans le cône de la décharge. Nous avons vu que ce mode est caractérisé par des densités plus élevées et des températures électroniques plus faibles. Les profils radiaux de la densité électronique nous ont également permis de distinguer les modes de diffusion présents dans nos plasmas. Dans tous les cas étudiés, nous avons observé la présence simultanée de trois modes de diffusion différents ; Au voisinage de l'axe azimutal de la source, le mode de diffusion ambipolaire s'est révélé être le phénomène majoritaire des pertes électroniques. Ce mode est caractérisé par un seul et unique coefficient de diffusion pour les électrons et les ions. Toutefois, il a été observé qu'un mode de transition, entre la diffusion ambipolaire et la diffusion libre, est présent sur une large distance radiale entre l'axe de la source et la paroi du réacteur. Dans cette zone du plasma, les électrons diffusent plus vite que les ions. Le rapport entre les coefficients de diffusion de ces deux espèces dépend de la valeur de la charge d'espace (hypothèse de proportionnalité). Au plus près de la paroi, l'écart à la neutralité devient tel que les électrons diffusent indépendamment des ions. Ce mode est caractéristique de la diffusion libre ou chute libre.

Lors de l'investigation des paramètres du plasma en fonction de la distance radiale, nous avons pu observer le phénomène de résonance qui s'est manifesté par une augmentation locale de la température électronique. Ce phénomène a été observé dans les plasmas d'air pour des pressions supérieures à 20 Pa et se produit quand la pulsation plasma (pulsation de Langmuir) se rapproche de la pulsation de l'onde excitatrice. Dans ces conditions, le transfert d'énergie depuis l'onde électromagnétique vers les électrons, par le biais de la composante du champ électrique parallèle au gradient de densité, est optimal. Ce qui se traduit par une hausse locale de la température électronique dans la région de résonance. A rappeler que ce phénomène n'avait pas été observé dans les plasmas d'argon et d' ArO_2 car les densités électroniques dans ces deux gaz sont assez élevées pour ne pas laisser apparaître ce phénomène dans les conditions étudiées.

Pour compléter cette étude, des méthodes de diagnostic ont été également développées et appliquées aux plasmas étudiés. Moyennant quelques hypothèses, les tracés de Boltzmann conventionnel et modifié ont été utilisés pour déterminer la température d'excitation et la température électronique. En considérant les marges d'erreurs (20% pour la température d'excitation et 35% pour la température électronique), les résultats de ces deux méthodes ont montré de bonnes concordances avec les mesures obtenues par la sonde de Langmuir.

Une méthode calorimétrique basée sur l'exploitation de la variation temporelle de la température a permis de retrouver la puissance fournie par le plasma à un endroit donné du réacteur. Il a été montré dans cette étude que sur l'axe azimutal de la source, à 8,5 cm de celle-ci, cette puissance est de l'ordre de 12 à 14% de la puissance nette injectée

dans la décharge. Les différentes contributions liées aux énergies de bombardements électronique et ionique, à la recombinaison électron-ion et à l'énergie dégagée par les processus d'association à la surface ont été également estimées moyennant des formules issues de la littérature. La somme de ces différentes contributions a été comparée aux résultats de la méthode calorimétrique. La comparaison montre de bonnes concordances dans les plasmas d'argon. Toutefois, la réalisation du bilan de particules à la surface s'avère être complexe dans les plasmas d' ArO_2 à cause de la présence de la molécule du dioxygène. La tâche est d'autant plus complexe dans les plasmas d'air.

Chapitre 5

Evaluation du potentiel biocide de la source

5.1 Introduction

Durant les deux dernières décennies, plusieurs études ont montré la faculté du plasma froid à détruire les microorganismes. De nombreux domaines d'applications ont été explorés pour montrer l'efficacité du plasma dans la stérilisation du matériel médical ou encore dans la décontamination de produits alimentaires. Cet intérêt grandissant du plasma dans la décontamination a vu apparaître diverses configurations de sources avec des modes de génération très variés suivant le champ d'application souhaité. Ainsi pour répondre à certaines exigences pratiques, des jets plasmas fonctionnant à la pression atmosphériques sont parfois privilégiés pour leur simplicité. Ces dispositifs sont en effet plus maniables et leur mise en œuvre est relativement simple. Cependant, leur efficacité est parfois compromise par la forme géométrique et la taille du substrat à traiter. Face à de telles contraintes, les plasmas fonctionnant à la basse pression offrent l'avantage de pouvoir obtenir des traitements homogènes sur des volumes pouvant atteindre la taille du réacteur dans lequel ils sont créés.

Des études s'intéressant au potentiel biocide des plasmas basse pression sont largement disponibles dans la littérature. Toutefois, très peu de travaux se sont intéressés à l'efficacité biocide du plasma sur des substrats présentant des formes géométriques complexes. En effet, la plupart des études concernent des tests effectués sur des modèles de surfaces planes avec des traitements à une dimension. Un tel modèle est souvent loin d'être représentatif de cas réels où des traitements à deux ou à trois dimensions sont nécessaires à l'obtention du taux de décontamination recherché. De plus, beaucoup de ces études se sont focalisées sur l'effet du plasma sur les bactéries végétatives, alors que les spores bactériennes sont les plus souvent rencontrées sur les produits alimentaires. Les formes sporulées peuvent être des dizaines de fois plus résistantes aux procédés de décontamination que les bactéries végétatives. Dans ce chapitre consacré à l'étude du potentiel biocide de nos plasmas, des grains de poivre noir sont utilisés comme échantillons de tests. La forme géométrique des grains, avec des fissures, des sillons et des creux constitue un exemple typique d'un substrat complexe pour l'étude. L'effet du plasma sur la flore mésophile aérobie totale du poivre est étudié dans différentes conditions plasma. Afin de mettre en évidence l'influence de l'état de surface sur l'efficacité antibactérienne de notre source, une étude comparative de la survie bactérienne de spores inoculées sur des grains de poivre et des spores inoculées sur des plaques de verre a été conduite. A cet effet, des spores de *B. subtilis* (ATCC 6633) ont été utilisées comme indicateur biologique de la décontamination. Une recherche bibliographique a été menée pour connaître la structure de cette souche et ses mécanismes de défense face à la température, aux agents oxydants et aux rayonnements UV.

Pour montrer la contribution des UV aux mécanismes de décontamination, un filtre optique laissant passer les UV tout en empêchant les espèces actives d'atteindre les échantillons est utilisé. Les courbes de survie ainsi obtenues ont été comparées à celles des

échantillons exposés en l'absence de filtre. Les résultats de ces deux modes d'exposition ont permis de comprendre la cinétique de la décroissance bactérienne obtenue dans les deux cas. Des images de microscopie électronique à balayage ont révélé l'impact des espèces actives du plasma sur la morphologie des spores exposées. L'impact des traitements plasma sur les propriétés physico-chimiques du poivre a également été investigué. Ainsi, des mesures de l'humidité, du pH et de la teneur en pigment des échantillons de poivre traités ont été effectuées et comparées à celles des échantillons de contrôle. L'effet du plasma sur la couleur du poivre traité dans les conditions de traitement antibactérien est également évalué.

5.2 Matériels et méthodes

5.2.1 Analyses microbiologiques

5.2.1.1 Evaluation de la survie de la flore aérobie totale du poivre

Dans cette étude nous avons utilisé une suspension de spores de *Bacillus subtilis* (ATCC 6633) contenant environ 10^8 CFU/ml ainsi que deux types de supports : des grains de poivre et des coupons de verre. Avant inoculation, les supports ont été stérilisés par chaleur sèche à 180°C pendant 2 heures. Les échantillons stériles ont été ensuite inoculés, soit avec environ 10^6 CFU/g pour les grains de poivre, soit $10\ \mu\text{l}$ de suspension pour les coupons de verre, avant d'être séchés à température ambiante pendant 24 heures. Après les avoir exposé au plasma, les spores ont été récupérées dans 10 ml de tampon phosphate contenant 0,1% Tween 80%. Les dilutions en série ont été inoculées sur des plaques de géloses trypto-caseine soja (TSA, Difco) et incubées à 30°C pendant 24 à 48 h avant le dénombrement des colonies. La figure (5.1) synthétise les différentes étapes de l'analyse microbiologique.

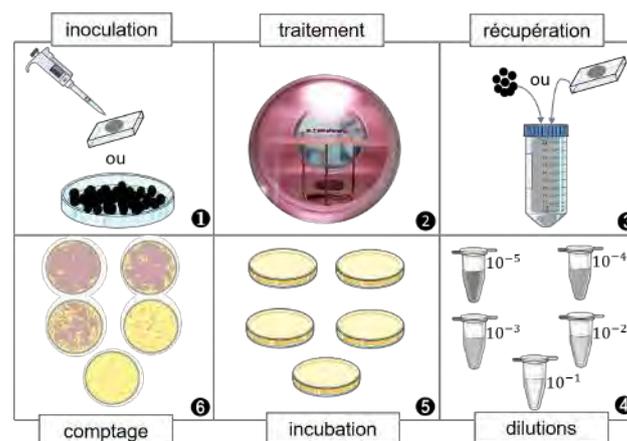


Figure 5.1 – Etapes de préparation des échantillons avant et après leur exposition au plasma.

5.2.1.2 Evaluation du rôle des UV dans l'inactivation des endospores

Pour séparer l'effet des rayonnements ultraviolets de celui des espèces réactives du plasma, des spores de *B. subtilis* ont été inoculées sur des coupons en verre et traitées par plasma en interposant un filtre optique entre la source plasma et l'échantillon. Ce filtre (WG42012, Thorlabs) permet de faire barrière aux espèces réactives tout en laissant passer les rayonnements UV. La transmission du filtre ainsi que le spectre d'absorbance de l'ADN dans l'UVC sont représentées sur la figure (5.2). Après exposition au plasma, les spores ont été récupérées dans 10 ml de tampon phosphate contenant 0,1% Tween 80%. Les dilutions en série ont été inoculées sur des plaques de gélose trypto-caseine soja (TSA, Difco) et incubées à 30°C pendant 24 à 48 h avant le dénombrement des colonies. Leur survie a été ensuite comparée avec celle des spores traitées en absence du filtre.

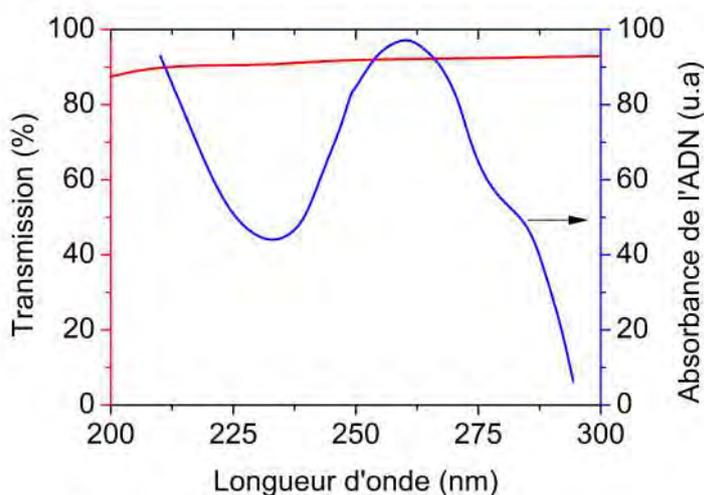


Figure 5.2 – Transmission du filtre Thorlabs WG42012 et le spectre d'absorbance de l'ADN dans l'UVC.

5.2.1.3 Analyse de la morphologie des spores par microscopie électronique

Afin de mettre en évidence les effets du plasma sur la morphologie des spores de *B. subtilis*, des coupons en verre ont été examinés par microscopie électronique à balayage (MEB). Les analyses au MEB ont été réalisées au Centre de Microscopie Electronique Appliquée à la Biologie (CMEAB) de l'Université Toulouse 3, Paul Sabatier. Pour cette étude, les échantillons ont été préparés de la même manière que pour l'étude de la survie décrite précédemment (voir figure (5.1)). Afin d'améliorer le contraste des images observées, les échantillons ont été fixés sur des plots métalliques et ont été recouverts d'une couche de platine d'environ 10 nm en utilisant un système de dépôt de couches minces par plasma (Leica EM MED020, Leica Microsystems). Les échantillons ont été

observés par microscopie électronique à balayage (Quanta 250 FEG FEI, Thermo Fisher Scientific) à 15 kV.

5.2.2 Analyse des propriétés physico-chimiques

Pour d'évaluer l'effet du plasma sur les propriétés physico-chimiques du poivre noir traité, nous avons mesuré les changements occasionnés par les traitements sur cinq paramètres : l'humidité, la couleur du poivre, l'absorbance à 420 nm, le pH et le contenu en pipérine.

5.2.2.1 Mesure de l'humidité

Les mesures de l'humidité du poivre ont été effectuées à l'aide d'un humidimètre (MB25, Ohaus). Dans toutes les mesures effectuées dans ce travail, des échantillons de 3 g de poudre de poivre ont été utilisés. Les échantillons ont été chauffés à 85°C jusqu'à la stabilisation du poids et le pourcentage d'humidité a été enregistré.

5.2.2.2 Mesure de l'absorbance à 420 nm

Le but des mesures d'absorbance effectuées dans ce travail est d'évaluer l'effet du plasma sur la concentration en pigment du poivre noir traité. En effet, le poivre noir contient plusieurs types de pigments (dont la plus abondante est la chlorophylle a). L'ensemble de ces pigments absorbent le rayonnement du spectre visible et présentent plusieurs pics d'absorption : un groupe de pics de fortes intensités se situe entre 400 et 500 nm, et un autre de plus faibles intensités, est présent entre 600 et 700 nm.

La somme de cinq profils d'absorption dans le visible, correspondant à cinq types de pigments différents (dont la chlorophylle a), a été calculée par Thrane *et al.* [15]. Le spectre total qu'ils obtiennent présente un maximum d'intensité d'absorption au voisinage de 420 nm comme on peut le voir sur la figure (5.3). Il ressort de ces explications que l'intensité d'absorbance à cette longueur d'onde est directement liée à la teneur en pigments de l'extrait de poivre étudié dans notre cas.

Les échantillons ont été obtenus par extraction à froid. Plus précisément, des grains de poivre traités par le plasma ont été moulus et 1 g de la poudre obtenue a été mélangé avec 80 ml d'eau distillée. La suspension ainsi obtenue est mélangée à 200 rotation/min pendant 3 heures, et centrifugée pendant 30 min. La suspension est enfin filtrée (Whatman #41 filter). La mesure d'absorbance à 420 nm est réalisée avec un spectromètre (4001/4, Thermo Fisher Scientific). Le principe de la mesure est basé sur l'atténuation de l'intensité d'un faisceau lumineux, de longueur d'onde de 420 nm, lors de son passage dans un milieu absorbant (extrait de poivre dans notre cas). Le rapport entre l'intensité du signal transmit I_T et celle du signal incident I_0 représente la transmittance [$T = (I_T/I_0) \times 100$]. L'absorbance A du milieu est ensuite déduite de cette dernière grandeur moyennant la relation $A = \log(100/T)$.

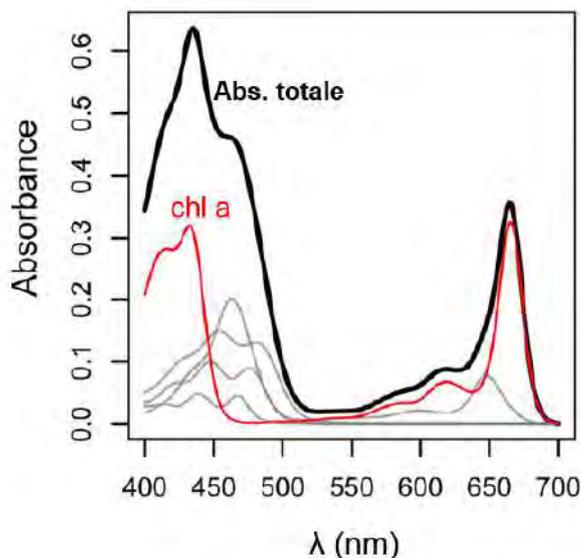


Figure 5.3 – Spectre total d’absorption (courbe noire) issu de cinq types de pigments différents. La courbe rouge représente le profil d’absorption de la chlorophylle a (Thrane et al. [15]).

5.2.2.3 Mesure du pH

L’extrait du poivre a été utilisé pour déterminer les modifications de pH induites par le traitement plasma. Les échantillons ont été obtenus suivant le même protocole que celui utilisé pour les mesures de l’absorbance à 420 nm mais avec une quantité de poivre de 2 g. La mesure du pH a été réalisée à l’aide d’un pH-mètre (Hi 2221 Hanna Instruments).

5.2.2.4 Mesures colorimétriques

En plus de ses propriétés organoleptiques, la couleur d’un aliment est un paramètre important dans le domaine agroalimentaire. Les différentes étapes de traitement doivent satisfaire à la condition de préservation de la couleur d’origine du produit.

Pour évaluer l’effet des traitements plasma sur la couleur du poivre, des mesures ont été conduites afin d’extraire les coordonnées colorimétriques de nos échantillons sur l’espace des couleurs de la Commission Internationale de l’Eclairage (CIE XYZ). Moyennant certains calculs, la mesure de ces coordonnées permet de déduire les propriétés de couleur d’un corps donné et de les discriminer avec précision de celles d’un autre corps ayant des propriétés de couleur plus en moins proches.

Les mesures colorimétriques ont été effectuées à l’aide d’un spectroradiomètre (Specbos 1201, JETI). L’appareil capte la lumière émise par l’échantillon à travers une fente d’entrée. Un laser rouge sous forme de spot pointe sur l’échantillon pour définir la surface considérée dans la mesure. Il est possible de faire varier cette surface en changeant la distance entre l’appareil et échantillon, toutefois le constructeur conseille de garder cette distance inférieure à 100 cm afin de garantir la cohérence des résultats. Dans cet étude,

une distance de 65 cm a permis de couvrir la totalité de la boîte de Pétri contenant de nos échantillons de poivre.

L'appareil est contrôlé par une interface logicielle (JETI LiVal) permettant de régler les paramètres de la mesure et de post-traiter les spectres obtenus. Après chaque acquisition, le logiciel calcule un certain nombre de grandeurs caractéristiques de la couleur de l'échantillon telles que la luminance, l'éclairement, la température de couleur et l'indice de rendu de couleur. Il fournit également les coordonnées colorimétriques sur l'espace des couleurs du système CIE sous ses différentes représentations (XYZ ; x, y et u', v').

Dans notre cas, la caractérisation de la couleur du poivre a été réalisée à l'aide des coordonnées de l'espace chromatique CIE L^* , a^* , b^* défini par la CIE en 1976 pour la caractérisation des couleurs de surface. La lettre L^* renvoie à la clarté de la surface étudiée, qui peut varier entre 0 et 100, respectivement pour le blanc et le noir de référence. Les lettres a^* et b^* expriment l'écart de couleur par rapport à une surface grise de la même clarté, illuminée par la lumière du jour normalisée dans la norme CIE-D65. La valeur de a^* est portée sur l'axe vert-rouge et la valeur de b^* sur l'axe bleu-jaune (voir figure (5.4)).

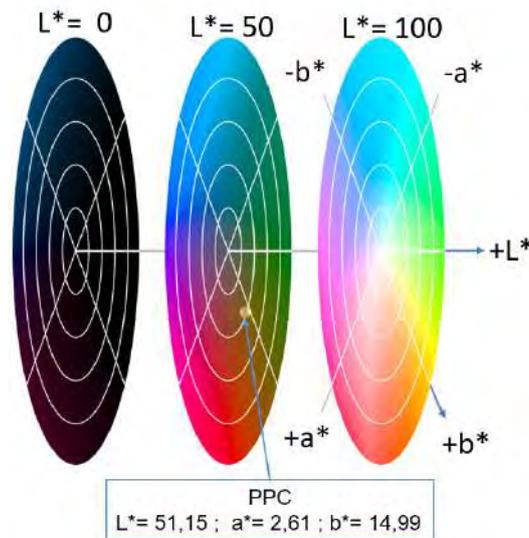


Figure 5.4 – Représentation de l'espace chromatique $L^*a^*b^*$ CIE pour trois valeurs de la clarté L^* . Les coordonnées du point PPC correspondent aux valeurs L^* , a^* , b^* calculée pour un échantillon de contrôle (PPC : Poudre Poivre Contrôle).

Le passage des coordonnées XYZ aux coordonnées $L^*a^*b^*$ s'effectue moyennant les relations suivantes [160] :

$$\left(\begin{array}{l} L^* = 116 f[Y/Y_n] - 16 \\ a^* = 500 (f[X/X_n] - f[Y/Y_n]) \\ b^* = 200 (f[Y/Y_n] - f[Z/Z_n]) \end{array} \right) \quad \text{où } f[q] = \begin{cases} q^{1/3} & \text{si } q > (6/29)^3 \\ \frac{1}{3} \left(\frac{29}{6}\right)^2 q + \left(\frac{4}{29}\right) & \text{sinon} \end{cases} \quad (5.1)$$

Les valeurs de $X_n = 95,02$, $Y_n = 100$ et $Z_n = 108,82$ [161] représentent le tristimulus du blanc de référence du standard D65 utilisée. Une fois ce calcul effectué, il est possible d'évaluer la différence de couleur de deux corps (A et B), représentée sur l'espace chromatique par leurs coordonnées $L^*a^*b^*$, en calculant la valeur du module :

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_B^* - L_A^*)^2 + (a_B^* - a_A^*)^2 + (b_B^* - b_A^*)^2} \quad (5.2)$$

Correspondant à la distance entre les deux couleurs dans l'espace chromatique. Dans notre cas, le paramètre ΔE^* est calculé en utilisant les coordonnées $L^*a^*b^*$ des échantillons exposés au plasma en référence à celles des échantillons de contrôle (non-exposés).

5.2.2.5 Analyse du contenu en pipérine

La concentration en pipérine des échantillons de poivre traités et non-traités par plasma a été déterminée en utilisant la méthode spectrophotométrique décrite dans "asta analytical methods manual". Cette méthode est basée sur l'extraction de la pipérine dans de l'alcool dénaturé et sur la mesure de l'absorbance entre 342 nm et 345 nm. Pour cela, 0,5 g poivre en poudre a été mélangé avec 70 ml alcool dénaturé (SDA No. 3A) avant que la pipérine soit extraite par reflux pendant une heure. La suspension a ensuite été filtrée puis le volume final a été ramené à 100 ml. L'absorbance à 345 nm a été mesurée avec SDA N°. 3A comme solution référence. Pour estimer la concentration de pipérine, une courbe de calibration de 1 à 6 $\mu\text{g/ml}$ a été obtenue en utilisant un standard de pipérine (Sigma-Aldrich).

5.3 Evaluation préliminaire de l'efficacité biocide du plasma

Cette partie est consacrée à la recherche des conditions optimales de traitement permettant d'obtenir une meilleure efficacité biocide tout en préservant les propriétés physico-chimiques du poivre étudié. Pour ce faire, l'effet du plasma sur la flore mésophile aérobie totale (FMAT) du poivre commercial utilisé a été étudié. Il s'agit d'un indicateur sanitaire très utilisé en agroalimentaire pour évaluer la qualité microbiologique des produits.

5.3.1 Influence du gaz

Plusieurs études ont montré l'influence de la nature du gaz plasmagène sur l'efficacité antibactérienne du plasma froid [162–164]. Dans cette étude, nous avons comparé l'effet de trois plasmas générés respectivement dans l'argon, l'argon-oxygène et l'air synthétique sur la FMAT. Tout au long de cette section, la pression du gaz est maintenue constante (20 Pa) et le temps d'exposition est fixé à 60 minutes. Le choix de la pression de travail fait référence aux résultats obtenus lors de la caractérisation physique de nos plasmas. En effet, nous avons vu dans la section (4.5.1) que les valeurs optimales de densité et de température électroniques sont obtenues au voisinage de cette pression. Concernant le temps d'exposition, nous avons pris en compte la durée des traitements définie pour les méthodes conventionnelles de décontamination des épices.

Les résultats concernent dans un premier temps des traitements effectués au centre du réacteur à 8,5 cm de la source. Nous verrons par la suite que cette position nous a permis d'obtenir les conditions de températures recherchées, tout en maintenant élevées les émissions UV du plasma.

Comme nous l'avons vu précédemment, les tests de décontamination ont été réalisés sur des grains de poivre non-décontaminés contenant un nombre important de microorganismes aérobies ($1,60 \cdot 10^7$ CFU/g).

Le tableau (5.1) montre les résultats de décontamination en fonction du gaz utilisé pour des expositions de 60 minutes à une puissance de 80 W.

Gaz	Nombre de survivantes (CFU/g)	Taux de mortalité
Argon	$4,13 \cdot 10^6$	75%
Argon+oxygène(10%)	$3,67 \cdot 10^6$	77%
Air synthétique	$9,10 \cdot 10^5$	94%

Tableau 5.1 – Survie de la flore mésophile après 60 minutes d'exposition au plasma.

Ces résultats préliminaires permettent d'identifier l'air synthétique comme étant le gaz le plus efficace pour la décontamination. En effet, le taux d'inactivation est plus important dans le plasma alimenté par de l'air synthétique que dans les autres gaz testés. D'après la littérature, cette différence peut en partie s'expliquer par la présence de certains agents biocides dans les plasmas d'air que l'on ne retrouve pas, ou très peu, dans les plasmas d'argon et les plasmas d' ArO_2 . En effet, la présence des molécules d'azote et d'oxygène sont souvent responsables de la production des espèces réactives (oxydantes) telles que : NO_2 , NO , O , OH , O_3 [152].

En plus de ces espèces réactives connues pour leurs effets biocides, les plasmas d'air génèrent des radiations UV capables d'endommager l'ADN et de conduire à la mort de la cellule. L'effet nocif de ces radiations sur la cellule bactérienne est connu pour être optimal dans la gamme de longueur d'onde des UVC, c'est à dire entre 220 et 280 nm [165]. Les spectres d'émission optique des trois gaz dans la région des UVC obtenus dans nos

conditions de traitement sont présentés sur les graphiques de la figure (5.5). On constate que les émissions du plasma obtenu par l'ionisation de l'air synthétique à ces longueurs d'ondes sont plus riches et plus intenses que celles des plasmas d'Ar et d'ArO₂.

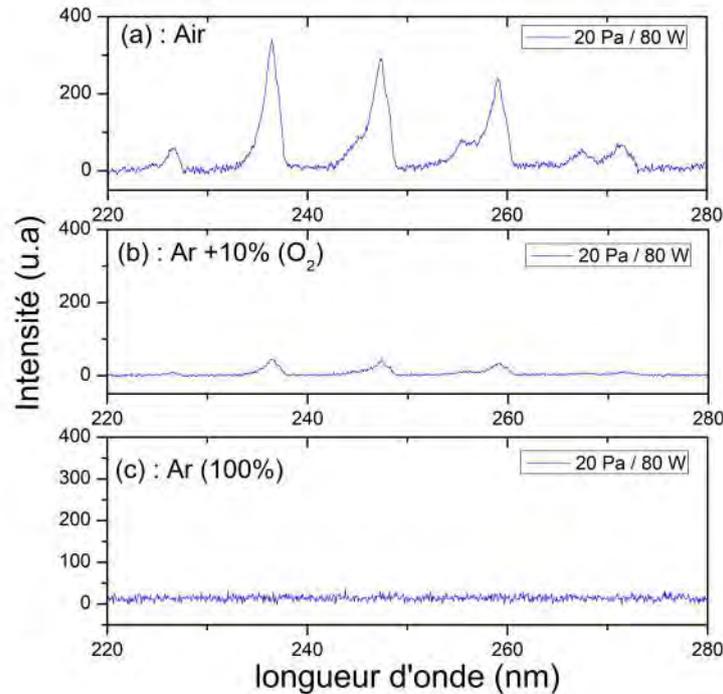


Figure 5.5 – Spectres d'émission optique dans UVC en fonction de la nature du gaz, mesurés dans les conditions du traitement microbiologique (20 Pa, 80 W, $z = 8,5$ cm).

5.3.2 Influence de la puissance

La figure (5.6) montre la survie de la flore bactérienne mésophile sur des échantillons de poivre traités par des plasmas d'air pendant 60 min à différentes puissances. Comme on peut voir, l'exposition à 50 W n'affecte pas la survie des microorganismes ($p = 0,367$) alors qu'une décroissance d'environ $1 \log_{10}$ est obtenue pour les traitements à 80 W ($p < 0,05$). De plus, il n'y a pas de différences significatives d'efficacité du plasma au-delà d'une puissance de 80 W ($p = 0,220$ et $0,220$ respectivement à 125 W et 200 W).

Ces résultats peuvent surprendre si l'on se contente du raisonnement qui consiste à dire que l'augmentation de la puissance engendre une élévation de la température de traitement, et par conséquent l'amélioration de l'effet biocide du plasma. Pour connaître les températures produites par le plasma dans les conditions de nos traitements antibactériens, l'évolution temporelle de la température a été mesurée à l'aide d'un thermocouple installé sur la surface d'une boîte de Pétri contenant 6 g de grains de poivre (résultats de la figure (5.7)). Les courbes de température montrent qu'au bout de 20 minutes d'exposition,

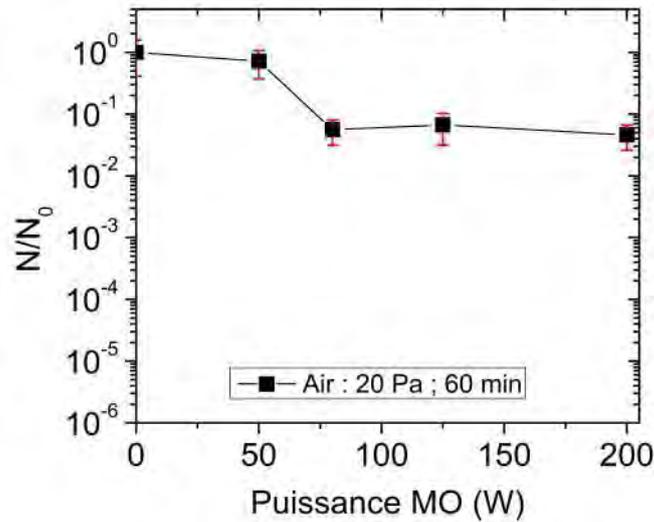


Figure 5.6 – La survie de la flore bactérienne mésophile en fonction de la puissance micro-onde de la décharge dans l’air à 20 Pa et 60 min d’exposition.

un équilibre thermique s’installe dans tout le système composé de la boîte de Pétri, de son support et des grains de poivre (le régime stationnaire des températures est atteint). On constate alors que la température de traitement correspondant au traitement réalisé à 80 W est de 52,1°C et celle à 200 W de 94,4°C.

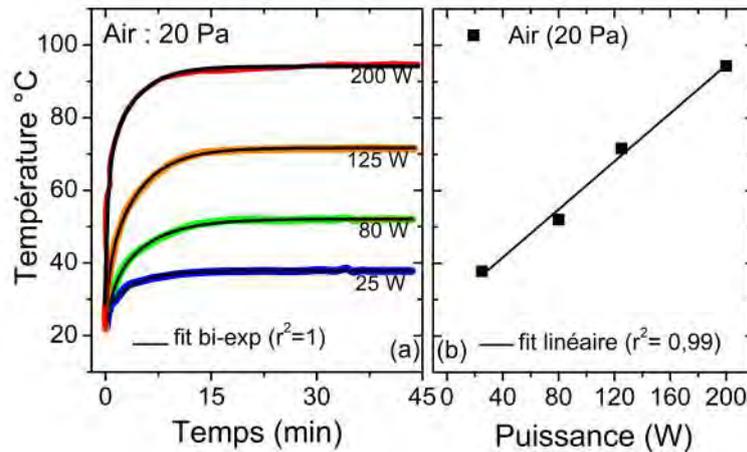


Figure 5.7 – Courbes de température en fonction du temps mesurées à 20 Pa pour différentes puissances micro-onde (a). Températures mesurées à 20 minutes d’exposition au plasma en fonction de la puissance à trois pressions différentes (b).

Le plateau enregistré entre 80 et 200 W est probablement dû au type de contamination bactérienne naturellement présente sur les échantillons de poivre. Dans cette étude nous

n'avons pas identifié les microorganismes constituant la flore mésophile aérobie du poivre utilisé. Toutefois, la présence de souches thermorésistantes de *Bacillus sp.* sur les produits alimentaires [166, 167], et plus particulièrement sur le poivre noir [168, 169] est largement recensée dans la littérature avec des niveaux de contamination assez élevés (de 10^5 à 10^7 UFC/g). Ces souches sont capables de pousser à des températures supérieures à 55°C et certaines spores de cette souche présentent de faibles taux d'inactivation à la suite d'un traitement thermique à haute température.

Oomes *et al.* [170] ont montré qu'un traitement de 15 min à 100°C n'a que très peu d'effet sur la mortalité des spores bactériennes contaminant le poivre noir. Les taux de survie déterminés après 15 min d'exposition ont été de $7,1 \log_{10}$ pour une température de 80°C et de $6,23 \log_{10}$ pour une température de 100°C . Les auteurs notent également que la présence du calcium dans le produit (0,36% dans le poivre noir) peut augmenter la thermo-résistance des spores de *B. subtilis*.

L'origine de la contamination est également un paramètre déterminant de la résistance thermique des spores de *Bacillus*. Les souches « sauvages » sont généralement plus résistantes que les souches de laboratoire. Kort *et al.* [16] ont étudié la résistance thermique de trois groupes de spores de *B. subtilis* qui sont des indicateurs sanitaires largement utilisés en agroalimentaire. Le premier groupe a été isolé à partir d'une souche de laboratoire (*B. subtilis* 168) et les deux autres groupes (*B. subtilis* A163 et *Bacillus sporothermodurans* IC4) sont formés de souches isolées à partir de produits alimentaires. Les spores ont été ensuite incubées à différentes températures (98, 111, 120, 121 et 131°C). Les résultats de l'étude montrent que les souches A163 ($D_{111} = 22$ min) et IC4 ($D_{121} = 3,2$ min) sont plus résistantes à la température que la souche de laboratoire 168 ($D_{111} = 0,2$ min). De plus, parmi les deux souches IC4 et A163, la première s'est révélée être plus résistante que la deuxième. Les courbes de survie obtenues pour chacune des trois souches étudiées sont représentées sur les graphiques de la figure (5.8). Il faut également noter que les auteurs n'ont relevé aucun effet thermique sur les souches IC4 à des températures inférieures à 121°C . La souche la moins résistante de leur étude (168) présente un temps de destruction thermique de 22 min à 98°C . Ce résultat indique que pour obtenir un taux d'inactivation de $4 \log_{10}$ dans de telles conditions, il faudrait réaliser des traitements d'environ 88 minutes.

Dans la plupart des travaux utilisant le plasma comme source de décontamination, il est généralement rapporté que la température de traitement ne doit pas excéder une cinquantaine de degrés. Gweon *et al.* [171] ont investigué l'effet d'une décharge à barrière diélectrique sur une souche bactérienne de type *E. coli*. Les auteurs ont défini la température du gaz comme étant le premier paramètre à contrôler avant tout traitement. L'investigation de la température en fonction de la puissance injectée dans leur décharge montre que le gaz peut atteindre les 100°C pour une puissance de 120 W. Afin de garder la température proche du seuil des 50°C , la puissance est maintenue inférieure à 70 W.

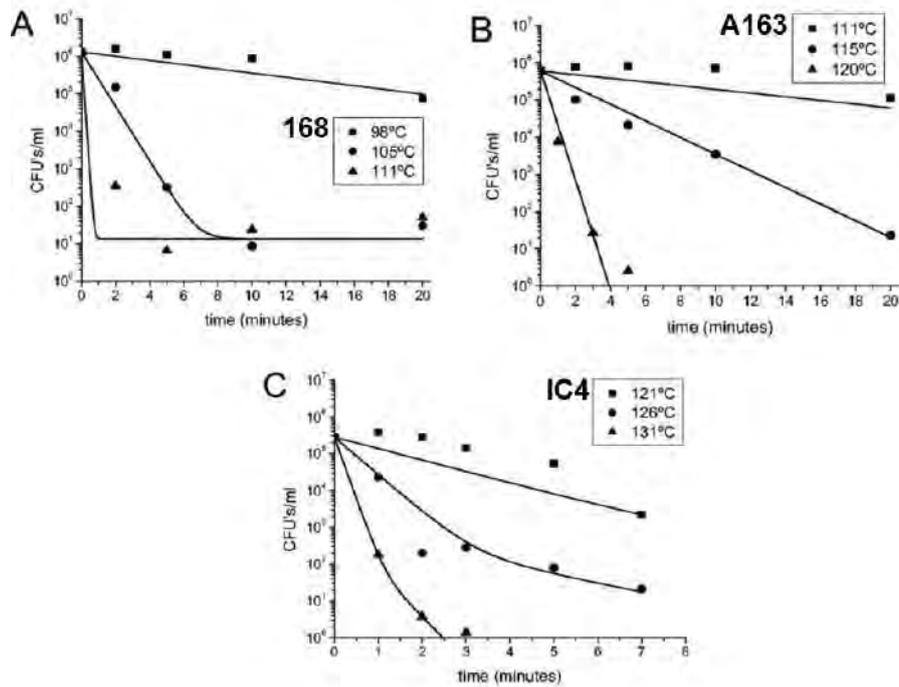


Figure 5.8 – Effet de la température sur la survie bactérienne de trois souches de *B. subtilis* : (A) : 168, (B) : A163, (C) : IC4 [16].

Concernant les travaux ayant trait à la décontamination des épices par le plasma, certains auteurs ont obtenu des températures très proches de la température ambiante. Par exemple, Grabowski *et al.* [172] ont étudié le potentiel antibactérien d'un plasma radiofréquence (13,56 GHz) fonctionnant à basse pression sur la flore mésophile aérobie totale du poivre noir dans quatre gaz différents (l'azote, l'oxygène, l'air et l'argon). Les températures mesurées au bout de 60 minutes d'exposition varient entre 19 et 29°C. Cependant, les auteurs n'indiquent pas les conditions exactes du plasma et ne mentionnent pas de manière précise l'endroit où la mesure de température a été effectuée. Il faut également préciser que leurs échantillons étaient séchés pendant 3h à 50°C avant chaque traitement. Après un tel séchage, les auteurs ont rapporté une perte de masse de 0,33 g (sur des échantillons de 10 g) et une baisse d'environ 40% de l'activité de l'eau. Toutefois aucune information n'est rapportée quant aux éventuels effets du séchage sur la mortalité bactérienne.

Dans notre cas, les températures obtenues à 125 et 200 W, respectivement égalent à 76,6 et à 94,4°C, sont élevées pour une application dans le domaine agroalimentaire. Pour rester dans la limite définie plus haut (températures de traitement voisines des 50°C), la puissance de travail a été fixé à 80 W, correspondant à une température de 52,1°C.

5.3.3 Influence du temps d'exposition

L'évaluation préliminaire de l'efficacité biocide du plasma a été réalisée pour des expositions de 60 minutes. Cette durée du traitement a été établie à partir des données de la littérature et par rapport au temps de traitement caractéristique des méthodes classiques de décontamination des épices. Dans cette partie nous avons analysé la cinétique de la décroissance bactérienne. Pour cela, les échantillons de poivre ont été exposés au plasma d'air synthétique à une puissance de 80 W pendant 15, 30 ou 60 minutes. La figure (5.9) montre la courbe de survie des FMAT présentes sur du poivre après exposition au plasma. On observe une décroissance linéaire de la survie bactérienne en fonction du temps avec une réduction de 1,2 \log_{10} à 60 min de traitement. La courbe de survie s'ajuste assez bien avec le modèle linéaire et présente un coefficient de corrélation de 0,99. Les résultats du modèle suggèrent un temps de destruction de 50 min (temps nécessaire à la réduction de 1 \log_{10} de la population initiale). Des taux de réduction

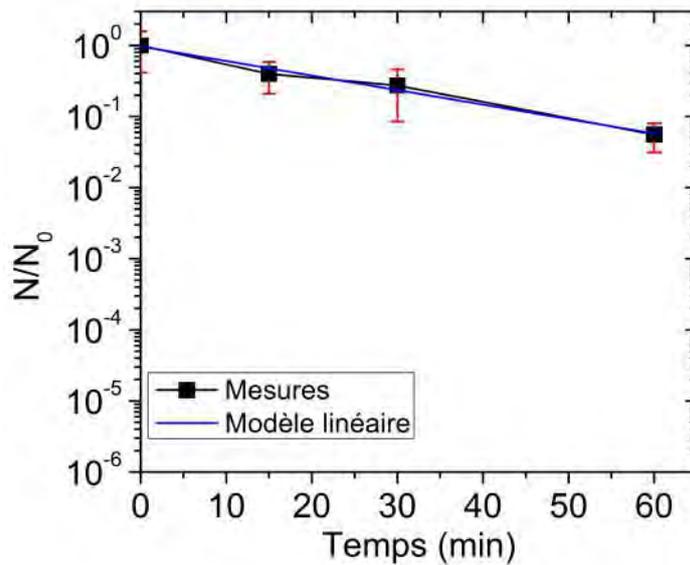


Figure 5.9 – L'effet du temps d'exposition au plasma d'air sur la survie des bactéries aérobies mésophiles.

similaires aux nôtres ont été identifiés dans la littérature. Hertwing *et al.* [173] ont étudié l'effet d'un plasma radiofréquence généré à la pression atmosphérique sur la FMAT du poivre noir. Dans leurs résultats les auteurs montrent une faible décroissance (d'environ 0,5 \log_{10}) de la FMAT après 5 min d'exposition au plasma. Des temps d'exposition supérieurs (entre 5 et 15 min) ne semblent pas apporter de contribution supplémentaire à la décontamination qui reste dans même niveau que celle relevée à 5 min d'exposition. Dans la même publication, les auteurs présentent l'effet d'un plasma micro-onde (en post-décharge) sur la FMAT du même poivre utilisé dans les tests précédents. Au bout

de 30 min d'exposition, un taux de décroissance proche de $2 \log_{10}$ a été rapporté sur la courbe de survie de la FMAT.

Au regard des résultats obtenus dans cette étude préliminaire, nous pouvons retenir les points suivants :

- l'air synthétique apparait comme un candidat idéal à une meilleure décontamination parmi les trois gaz utilisés.
- Les rayonnements UV sont impliqués dans la mortalité bactérienne. Toutefois, leur effet semble être limité.
- Les puissances supérieures à 80 W n'apportent pas de contributions supplémentaires aux mécanismes de décontamination.

Il s'en dégage alors les conditions optimales suivantes :

<p>Gaz : air synthétique Pression : 20 Pa Puissance micro-onde : 80 W Temps d'exposition : 60 min</p>

5.4 Analyse des mécanismes d'inactivation par le plasma

Après avoir évalué l'effet biocide du plasma sur la FMAT du poivre noir et avoir déterminé les conditions optimales de traitement microbiologique, nous avons investigué les mécanismes impliqués dans l'inactivation des microorganismes. Afin d'éliminer l'effet de la variabilité intrinsèque, caractéristique aux échantillons contenant une contamination naturelle, les échantillons utilisés dans la suite de cette étude ont été contaminés de manière contrôlée. Pour cela des grains de poivre commercial ont été stérilisés dans un four à 180°C puis contaminés par des spores de la souche de *B. subtilis* (ATCC 6633). Comme il a été souligné précédemment, cette souche est largement utilisée en tant qu'indicateur biologique de décontamination dans le domaine agroalimentaire.

Avant d'aborder l'effet biocide du plasma sur les substrats contaminés par les *B. subtilis*, il apparait important de connaître quelques propriétés de cette souche et sa résistance face aux stress extérieurs.

5.4.1 Les endospores de *Bacillus subtilis*

5.4.1.1 Morphologie des endospores de *Bacillus subtilis*

Les formes sporulées présentent des structures de couches très variables d'une souche bactérienne à une autre. C'est justement cette différence de structures qui détermine la réponse de chaque souche face au stress provenant de l'environnement extérieur. Le rôle de ces différentes structures dans la résistance de la spore aux agents biocides a fait l'objet de plusieurs études [174, 175]. A l'instar des autres souches de spores, la structure

de la spore de *B. subtilis* (voir figure 5.10) représente plusieurs couches répondant à différentes fonctions. Le **noyau** (fortement déshydraté), qui compose le centre de la

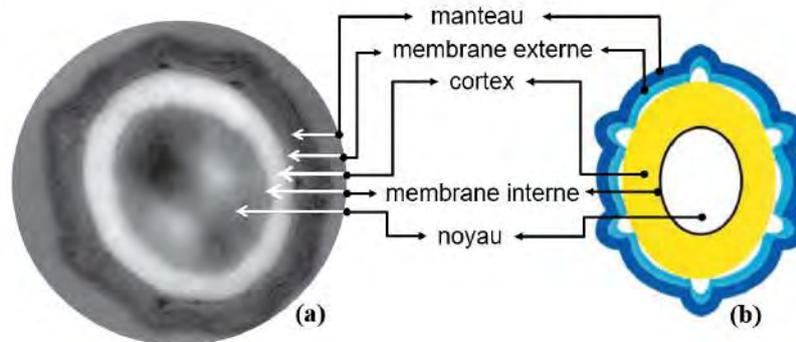


Figure 5.10 – Composition et morphologie d'une spore de *B. subtilis*. (a) coupe transversale de la spore telle que vue sous microscope électronique à transmission [17] et (b) représentation schématique de ces différentes couches [18].

spore, est constitué de protéines spécifiques de type α/β dont la fonction consiste à protéger le matériel génétique et réparer les dommages de l'ADN. Le noyau contient également de l'acide dipicolinique (ADP) qui chélate avec les cations métalliques tels que le calcium, le fer, le me magnésium, notamment. Le noyau de la spore est entouré d'une **membrane interne** qui le protège contre les agents chimiques, et contient les protéines nécessaires à la germination. Vient ensuite le **cortex** qui synthétise la paroi cellulaire de la future bactérie végétative (après germination). Ce cortex est connu pour être très important dans la résistance de la spore aux stresses thermiques. Il est enclavé dans une **membrane externe** dont le rôle dans la résistance aux agents biocides demeure encore mal compris [174, 175]. Enfin le **manteau** formant l'extérieur de la cellule est composé de protéines nécessaires à la protection de cette dernière contre le lysozyme, les produits chimiques et plein d'autres agents biocides.

5.4.1.2 Sporulation et germination

L'état sporulé d'une cellule bactérienne est une forme de réponse aux contraintes imposées par son entourage. Le processus de sporulation d'une cellule végétative (ayant la faculté de sporuler) peut se déclencher à la suite d'un stress provenant de son environnement (agents oxydants, température, absence de nutriments etc.). Ce processus très complexe est simplifié en sept étapes principales [19, 174] schématisées sur la figure (5.11). La sporulation commence par la duplication du génome de la cellule végétative et la formation d'un filament axial du matériel génétique sur la longueur de la cellule. Ensuite, le filament se fragmente en deux génomes distincts occasionnant l'invagination de la cellule au niveau d'un des deux pôles, formant le septum qui partage la cellule en deux.

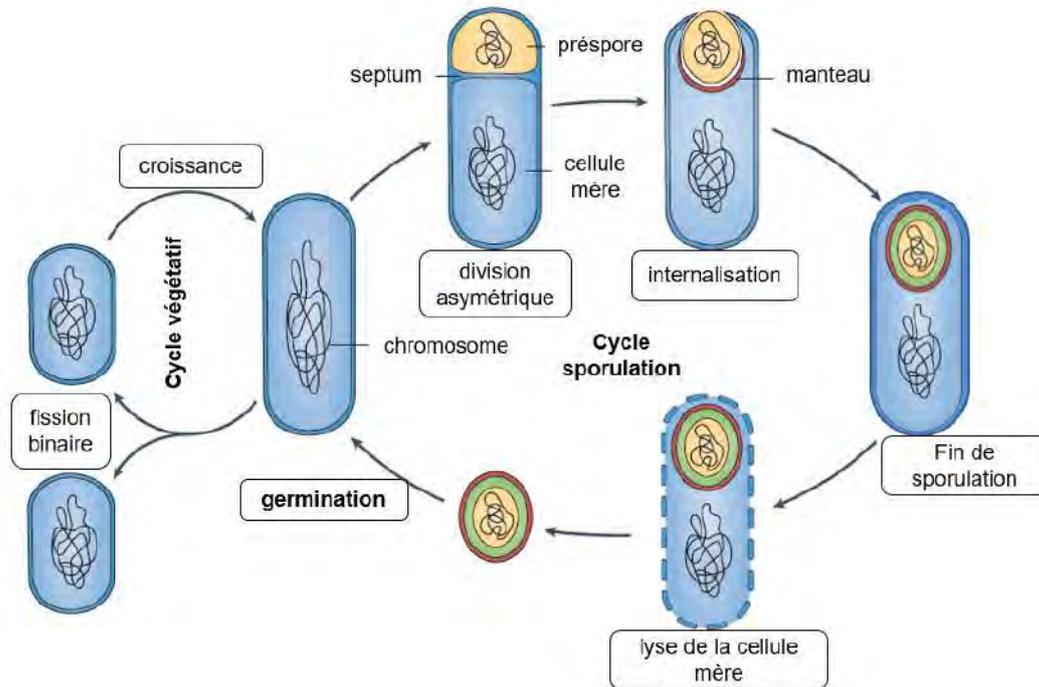


Figure 5.11 – Etapes de sporulation et de germination de *B. subtilis* [19].

Le septum ainsi formé isole le génome de la future spore dans le cytoplasme qui lui est associé en formant la pré-spore. A partir de cette étape, le cycle de la sporulation devient irréversible. Le processus d'internalisation de la pré-spore par la cellule mère étant entamé, la fission membranaire de cette dernière est enclenchée. Pendant cette étape d'internalisation, les différentes couches de la future spore sont formées. Le cycle de sporulation se termine par la lyse de la cellule mère et la libération de la spore produite dans l'environnement extérieur. Une fois les causes du stress levées, la spore est capable de germer et de produire des cellules végétatives.

5.4.1.3 Résistance aux facteurs externes extrêmes

Dans la forme dormante de la spore bactérienne, les processus métaboliques sont inactivés engendrant une grande résistance de la cellule aux facteurs externes tels que la chaleur humide, les radiations, la dessiccation ainsi que les agents oxydants. Cette forme particulière de survie confère aux spores une grande longévité et une forte capacité d'adaptation pratiquement à tous les environnements. Un nombre important d'études s'intéressant à la résistance des spores de *Bacillus* et *Clostridium* ont permis d'identifier plusieurs facteurs influant sur leur niveau de sensibilité. Ces facteurs peuvent être : la constitution génétique, les conditions de sporulation, l'imperméabilité réduite des spores, leur faible teneur en eau, la quantité de minéraux à l'intérieur du cortex, la saturation de

l'ADN avec des protéines SASP et la capacité de réparation des molécules pendant la germination [20]. Dans une étude synthétique Nicholson *et al* [20] discutent le rôle de ces facteurs dans la résistance aux différents types d'agents biocides (tableau (5.2)).

Traitement	Effet sur les facteurs de résistance					
	Protéines SASP type α/β	Eau dans le lcortex	Minéraux dans le cortex	Réparation de l'ADN	Les tuniques	Sporulation
Dessiccation	++	-	?	+/-	?	?
Chaleur sèche	++	-	+/-	+	?	?
Chaleur humide	+	++	+	-	+/-	+
Radiations- γ	-	++	?	++	?	?
Radiations UV	++	-	?	++	-	-
Les alkylants	++	?	?	++	-	?
Formaldéhyde	++	?	?	++	-	?
Glutaraldéhyde	-	?	?	-	++	+/-
Lode	-	?	?	-	++	+/-
Peroxydes	++	++	?	-	+	?

Tableau 5.2 – Le rôle des facteurs de résistance des spores de *Bacillus* à de différents agents biocides (modifié d'après Nicholson *et al* [20])

5.4.1.3.1 Résistance à la chaleur : une des principales caractéristiques des spores est leur résistance à des températures extrêmes. Ainsi, la valeur de D (le temps nécessaire pour réduire la viabilité par un facteur de 10) est de 20–30 minutes pour une exposition à une température de 100°C (chaleur humide) et leur résistance est encore plus grande quand elles sont exposées à la chaleur sèche (*voir* figure (5.12)).

Les mécanismes biocides des deux types de chaleur sont différents. En effet, la cible de la chaleur humide semble être les protéines de choc thermique qui jouent un rôle essentiel dans leur résistance à la chaleur humide. Dans le cas de la chaleur sèche, l'inactivation des spores se fait en grande partie par des lésions de l'ADN, principalement par dépurination [176]. En même temps les protéines SASP confèrent une grande résistance à la chaleur. Ainsi, Setlow *et al.* [176] ont montré que les spores mutantes α^-/β^- (caractérisées par l'absence des protéines SASP α/β) ont un taux de survie de seulement 0,03% après 15 minutes d'exposition à 90°C, alors que le taux de survie de la souche sauvage après 60 minutes à 90°C est de 90%.

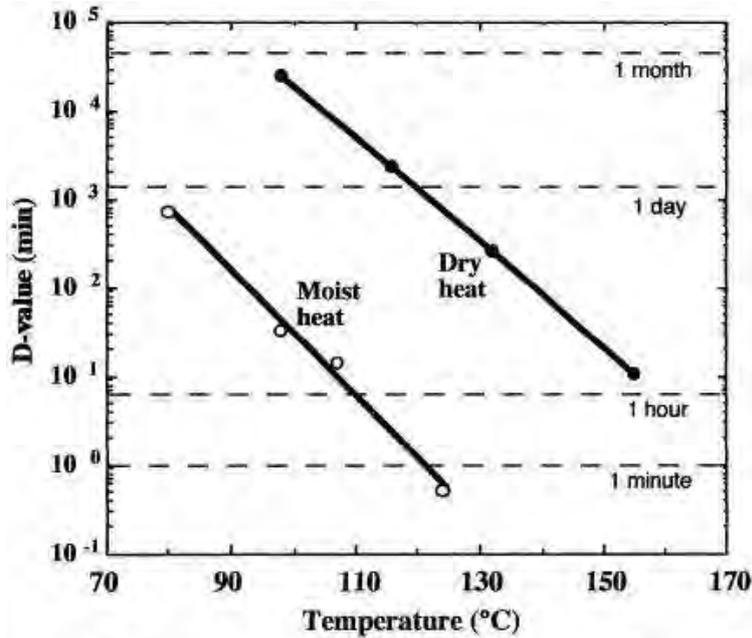


Figure 5.12 – Valeurs de D obtenues pour des spores de *Bacillus subtilis* exposées à la chaleur sèche et à la chaleur humide [20]

5.4.1.3.2 Résistance aux UV : les spores de *B. subtilis* sont 5 à 50 fois plus résistantes aux UV que les cellules végétatives [177]. Cette résistance élevée aux rayonnements UV des spores est due à deux facteurs essentiels [178] :

- La photochimie de l'ADN : contrairement à sa bactérie végétative, la spore de la famille des bacilles exposée aux UV ne génère que peu, ou pas du tout, de dimère de cyclobutane, procureur des inhibiteurs de l'ADN, mais plutôt un photo-produit de spores (PS) connu sous la forme 5-(α -thyminyl)-5,6-dihydrothymineo.
- La réparation de l'ADN : qui se fait à l'aide des photo-produits spécifiques aux spores, fabriqués pendant le processus de sporulation. Ces PS spécifiques sont responsables de la synthèse d'enzymes de réparation très efficaces qui augmentent la résistance de la spore aux UV.

L'influence du rayonnement UV sur la survie bactérienne de la spore *B. subtilis* (ATCC6633) est largement étudiée dans la littérature [179, 180]. Hoyer [181] a défini les conditions standards permettant la mesure de la dose nécessaire à la désinfection de l'eau par un rayonnement monochromatique à 254 nm. L'auteur compare la survie bactérienne d'*E. coli* à celle des spores de *B. subtilis* (ATCC6633) à différentes doses de rayonnement. Dans ses résultats, il montre qu'une réduction de $7 \log_{10}$ est obtenue sur les *E. coli* traitées à des doses inférieures à $100 J/m^2$, tandis que de telles doses ne produisent aucun effet sur les spores de *B. subtilis*. Selon ses mesures une dose de $400 J/m^2$ (limite supérieure du standard européen) ne produirait que $2 \log_{10}$ de réduction sur la souche ATCC6633 comme on peut le voir sur la figure (5.13)). Cette résistance

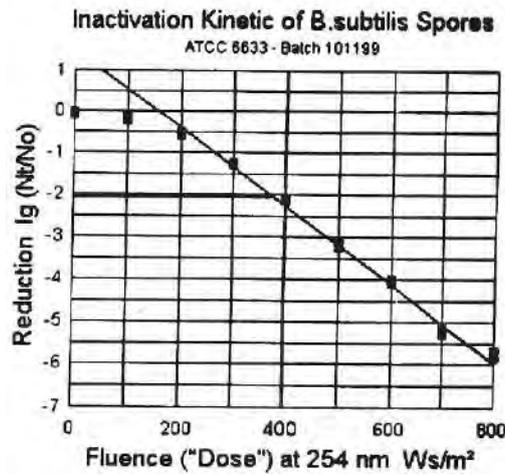


Figure 5.13 – Survie bactérienne de *B. subtilis* ATCC 6633 en fonction de la dose du rayonnement UV à 254 nm.

de la spore de *B. subtilis* (ATCC6633) aux rayonnements UV a fait l'objet de plusieurs études. Sur le tableau (5.3) sont montrés quelques exemples de la valeur de la dose UV nécessaire à l'obtention de 1 \log_{10} de réduction de la population initiale (*D-value*)

λ (nm)	D-value (min)	Milieu de culture / direction des UV	Réf
254	120	Eau / multidirectionnel	[181]
	130	PBS / parallèles	[179]
	67	20 ml d'eau désionisée/ parallèle	[180]
293	33	20 ml d'eau désionisée/ parallèle	[180]
290	68		
265	64		
240	165		
230	80		
214	63		

Tableau 5.3 – Valeurs de D (*D-value*) correspondant à la souche *B. subtilis* (ATCC 6633) obtenue selon le milieu de culture et le mode d'exposition aux UV.

Les valeurs de D montrent que la résistance de la souche *B. subtilis* (ATCC6633) dépend énormément des conditions de traitement, notamment du milieu d'inoculation et de la façon dont les spores sont exposées aux rayonnements UV. En effet, Hadas *et al.* [180] ont rapporté que le volume de la suspension et la surface du support (boîte de Pétri) influent de manière considérable les résultats des tests. Hoyer [181] démontre également que la distance de la source UV par rapport à l'échantillon présente de fortes incidences sur les résultats de la décontamination.

5.4.1.3.3 Résistance aux agents chimiques : Comme dans le cas des autres agents biocides, les spores sont plus résistantes que les cellules végétatives à l'attaque de

substances chimiques, tels que les acides, les bases, les aldéhydes, les agents alkylants et les agents oxydants. Les caractéristiques de spores qui leur confèrent cette résistance ne sont pas entièrement comprises. Toutefois, les cibles de ces agents ne sont pas toujours les mêmes. Ainsi plusieurs études ont montré que les agents oxydants inactivent les spores probablement en affectant leurs structures externes, principalement leur membrane interne [182]. La membrane dégradée ne va pas permettre la survie de la cellule après sa germination. En même temps certaines substances chimiques tel que les agents alkylants ont comme cible l'ADN.

Les facteurs impliqués dans la résistance à une partie de ces substances chimiques sont les tuniques, l'imperméabilité des spores, le contenu réduit en eau et la protection de l'ADN. Les tuniques de nature protéique jouent un rôle primordial dans la résistance contre les attaques chimiques. Elles forment une barrière qui protège le cortex de la spore. Cette barrière est efficace contre les agents oxydants, mais elle n'affecte pas la capacité biocide des agents alkylants. La résistance donnée par la tunique externe ne semble pas être liée à une protéine spécifique, mais elle fonctionne plutôt comme un bouclier qui détoxifie les produits chimiques les empêchant d'affecter le cortex [182]. Ainsi, même si au niveau de l'exosporium la présence de la superoxyde dismutase a été mise en évidence, son rôle dans résistance aux agents chimiques n'a pas été démontré.

L'imperméabilité des spores est assurée par la membrane interne. Cortezzo et Setlow [183] ont modulé la perméabilité des spores de *Bacillus subtilis* en variant la température de sporulation et ils ont montré que les spores les plus perméables sont moins résistantes aux produits chimiques génotoxiques qui doivent arriver au niveau du cortex pour affecter les spores.

La protection de l'ADN par des protéines SASP n'affecte pas seulement la capacité des spores à résister à l'action de facteurs physiques (chaleur, UV) mais aussi celle de limiter les effets biocides des agents chimiques. La comparaison des taux de survie de spores de *Bacillus subtilis* sauvages et de spores mutantes $\alpha^- \beta^-$ a mis en évidence le rôle protectif de SASP contre les effets du peroxyde d'hydrogène, du formaldéhyde et de l'acide nitrique [182].

5.4.2 Influence de la morphologie de surface sur l'efficacité biocide du plasma

La morphologie du substrat impacte de manière significative l'efficacité biocide du plasma. Dans le cas du poivre, la structure des grains présente des fissures, des sillons et des creux pouvant accueillir les microorganismes et les protéger contre les agents biocides du plasma. Pour mettre en évidence cet effet de l'état de surface sur la survie bactérienne, des tests de décontamination par le plasma ont été conduits sur deux supports différents : des grains de poivre noir et des coupons de verre contaminés.

Dans un premier temps, des échantillons de 6 g de grains de poivre ont été stérilisés dans

un four à 180°C. Ensuite, les échantillons ont été contaminés par 10^6 UFC/ml de spores de *B. subtilis* (ATCC 6633), puis exposés au plasma pendant 5, 15, 30, 45 et 60 min. le comptage du nombre de colonies formées dans chaque cas, après incubation à 37°C pendant 24 h, a permis d'obtenir la courbe de survie (figure (5.14)). En parallèle, une même concentration de spores a été inoculée sur des plaques de verre stériles et traitées au plasma pendant les mêmes durées d'expositions que les échantillons de poivre. Les conditions plasmas ont été maintenues identiques pour tous les traitements : air, 20 Pa, 80 W. Les colonies formées dans les mêmes conditions d'incubation ont été dénombrées et la courbe de survie obtenue (bleue) est montée sur la figure (5.14). La comparaison des

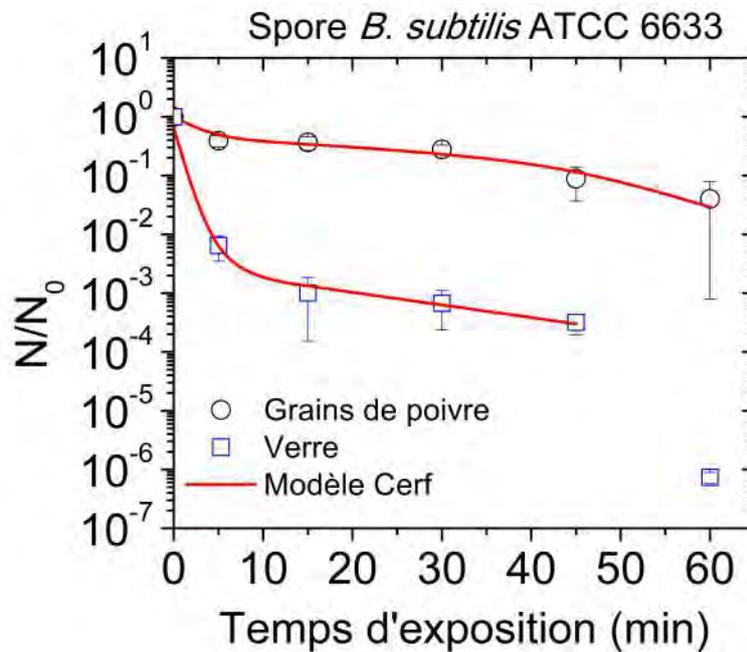


Figure 5.14 – Influence de la morphologie du substrat sur les courbes de la survie bactérienne. Conditions : air, 20 Pa, 80 W, $z = 8,5$ cm, $r = 0$.

deux courbes montre des différences significatives dans la survie bactérienne des spores inoculées sur des deux supports, et ce dès 5 min d'exposition au plasma. Au bout de 45 min de traitement, une réduction de $1,1 \log_{10}$ est obtenue dans le cas des échantillons de poivre, tant dis que sur les échantillons de verre, le taux d'inactivation est beaucoup plus important et atteint une réduction de $3,8 \log_{10}$. Après 60 min d'exposition, le taux de mortalité sur le poivre reste quasi-constant ($1,2 \log_{10}$) alors que la mortalité des spores inoculées sur le verre enregistre une hausse brutale passant de $3,8 \log_{10}$ à $6 \log_{10}$ au bout de 15 min (entre 45 et 60 min).

Pour comprendre la cinétique de la décroissance bactérienne, les courbes de survie ont été approximées par le modèle bi-phasique de Cerf (Eq. 5.3) en utilisant le programme

GlnFit. Ce modèle est décrit par l'équation suivante [184, 185] :

$$\text{Log}_{10}\left(\frac{N}{N_0}\right) = 1 + f e^{(-t/D_1)} + (1 - f) e^{(-t/D_2)} \quad (5.3)$$

Dans cette équation, N_0 représente le nombre initial de bactéries, N le nombre de survivantes au procédé d'inactivation et t le temps d'exposition au plasma. Les valeurs de D_1 et de D_2 représentent respectivement les temps de destruction de la population sensible et de la population résistante. Les proportions de ces deux populations par rapport au nombre total de spores, sont respectivement représentées par les valeurs de f et $(1 - f)$.

Le tableau (5.4) résume les paramètres du modèle Cerf obtenus sur les courbes de survie correspondant aux échantillons de poivre et aux échantillons de verre.

On voit sur ces valeurs que les coefficients de détermination des deux courbes sont acceptables. La courbe de survie dans le cas du poivre est très bien décrite par le modèle Cerf ($R^2 = 0,99$). Les valeurs de f dans ce cas indiquent que 72% des spores peuvent être classées dans la catégorie de spores sensibles au plasma, avec un très faible temps de destruction ($D_1 = 0,22 \text{ min}$). En revanche, 28% des spores initiales présentent une forte résistance aux agents biocides en exhibant un temps de destruction de l'ordre de l'heure ($D_2 = 50 \text{ min}$). Concernant la courbe de survie des spores inoculées sur les plaques

Paramètre	R^2	RMSE	$\text{Log}_{10} N_0$	$f(\%)$	D_1 (min)	$1 - f$ (%)	D_2 (min)
Poivre	0,99	0,04	1(0,05)	72(4%)	0,22	28	50
Verre	0,98	0,17	-0,19(0,14)	99(0,01%)	0,84	1	100

Tableau 5.4 – Paramètres du modèle Cerf obtenus pour les courbes de la survie bactérienne correspondant aux échantillons de poivre et de verre exposés au plasma. Les valeurs entre parenthèses montrent l'erreur standard commise sur le paramètre indiqué.

de verre, le modèle Cerf décrit assez bien la cinétique de décroissance pour les temps d'exposition inférieurs à 45 min, avec un coefficient de corrélation de 0,98. Au-delà de ce délai, la cinétique de décroissance est régie par un modèle linéaire dont les paramètres seront discutés dans la suite de cette section.

Le modèle Cerf nous indique que 99% des spores exposées au plasma sont sensibles aux agents biocides générés par celui-ci. Leur temps de destruction est de l'ordre de la minute (0,84 min). Les 1% de spores restantes sont très résistantes et présentent un temps de destruction extrêmement élevé de 100 min.

En fait, cette différence entre le nombre de spores sensibles et le nombre de spores résistantes selon la nature du support (poivre ou verre), n'est pas tant liée à la nature des spores de *B. subtilis* elles-mêmes, mais plutôt à la manière dont elles sont exposées au plasma. En effet, les spores inoculées sur les plaques de verre sont mieux exposées aux agents biocides du plasma que celles inoculées sur les grains de poivre. Ces dernières étant réparties sur une surface rugueuse avec des fissures, des sillons et des creux, l'effet

d'ombrage fait qu'une partie des spores se trouve dissimulée dans les crevasses et donc inaccessible à certains agents du plasma. Les UV sont les plus à même d'être impacter par ce phénomène d'ombrage que les espèces réactives qui sont capables de diffuser dans les aspérités du poivre. Le tableau (5.3) précédent montre l'effet du mode d'exposition sur la résistance des spores de *B. subtilis* (ATCC 6633) aux rayonnements UV.

La morphologie complexe du poivre a été observée sous microscope électronique à balayage et illustrée par les images de la Figure (5.15). Ces photos montrent les différentes crevasses pouvant favoriser l'effet d'ombrage. Les images à 5000x dévoilent également la présence de différentes formes de bactéries, représentatives de la diversité des souches natives présentes sur les grains.

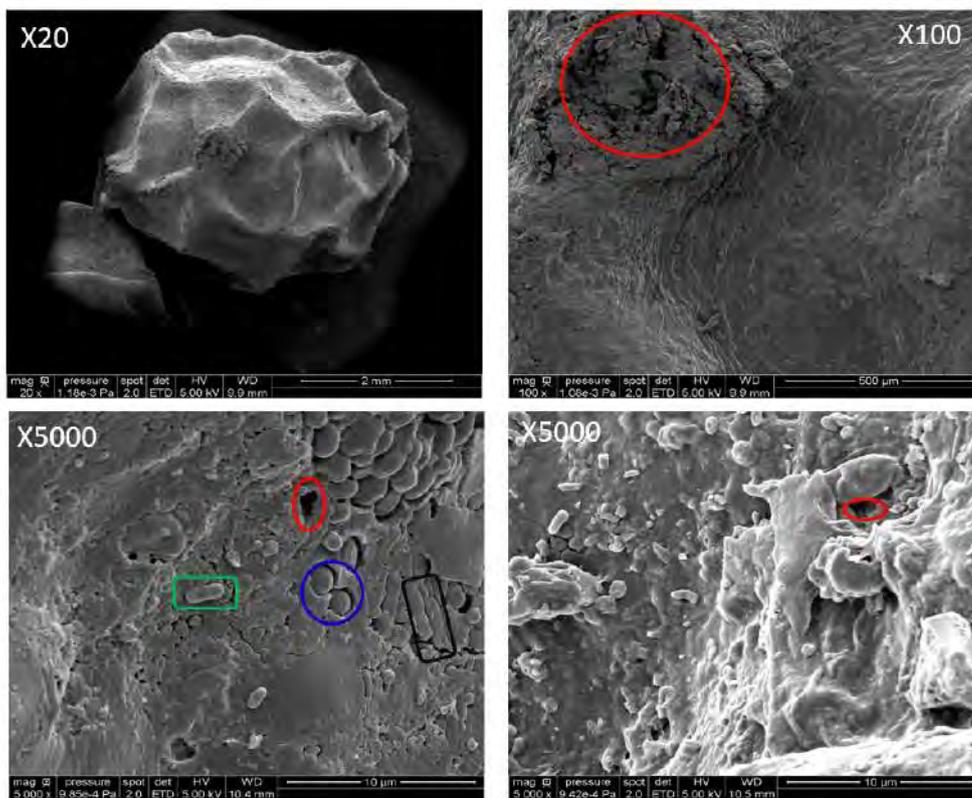


Figure 5.15 – Morphologie de surface d'un grain de poivre (non traité) telle que vue sous microscope électronique à balayage avec différents grossissements.

5.4.3 Rôles des espèces actives et des UV

Pour évaluer l'effet des UV et celui des espèces actives sur l'inactivation bactérienne, des tests avec et sans filtre ont été réalisés (pour plus de détails concernant les propriétés du filtre utilisé, voir les explications données à la figure (5.5)). On entend par espèces actives les composantes du plasma comprenant les électrons, les ions, les neutres et les espèces réactives.

Les échantillons de verre utilisés dans cette partie ont été préparés suivant le même protocole présenté dans la section précédente.

Dans les traitements réalisés en l'absence de filtre, tous les effets conjugués des espèces actives et des radiations UV du plasma sont impliqués dans les mécanismes de mort bactérienne. En revanche, en présence du filtre, seules les UV arrivent à entrer en contact avec l'échantillon, les espèces actives étant empêchées physiquement d'atteindre les spores, leur contribution à la décontamination est donc nulle. Les courbes de survie correspondant aux cas sans et avec filtre sont présentées sur la Figure (5.16). On peut voir sur ces résultats que pour des durées d'exposition inférieures à 45 min (phases 1 et 2), les taux de décroissance ne révèlent pas de différences significatives entre les deux modes d'exposition. En effet, les taux de survie obtenus après 45 min d'exposition sont relativement proches dans les deux cas, avec des décroissances de $3,8 \log_{10}$ pour le cas sans filtre et de $3,1 \log_{10}$ pour les traitements avec filtre.

Cependant, des différences significatives ont été observées après 45 min d'exposition. Sur les échantillons sans filtre, la quasi-totalité des spores a été inactivée après 60 min de traitement, avec une décroissance de $6 \log_{10}$ par rapport à la concentration initiale. Par contre, sur les échantillons avec filtre, le taux d'inactivation correspondant à 60 min d'exposition ($3,5 \log_{10}$) reste très proche de celui obtenu à 45 min. Les paramètres du

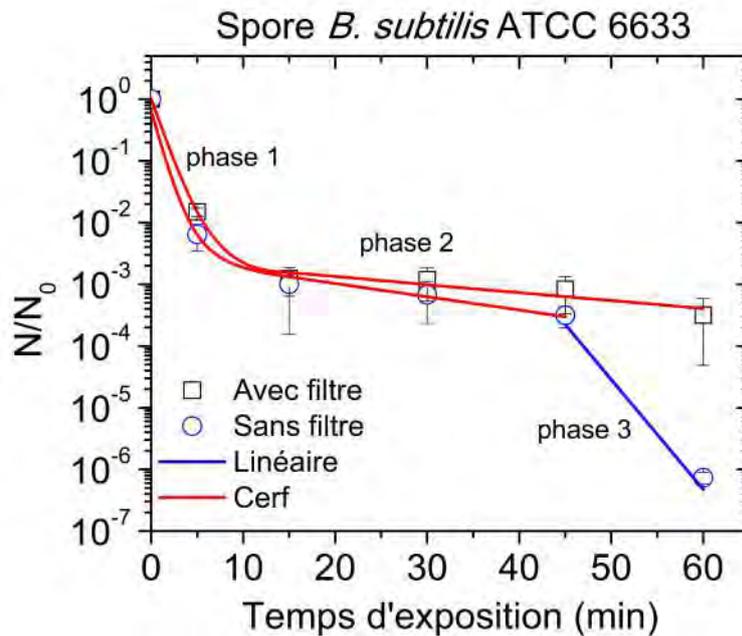


Figure 5.16 – Courbes de la survie bactérienne des spores de *B. subtilis* (ATCC 6633) inoculées sur du verre en présence et en l'absence de filtre.

modèle Cerf et du modèle linéaire (modèle Cerf à une population) correspondant aux courbes de survie des deux modes d'exposition sont représentés sur le tableau (5.5). Le modèle Cerf décrit assez bien la courbe de survie correspondant aux cas avec filtre, avec

Paramètre	R^2	RMSE	$\log_{10} N_0$	$f(\%)$	D_1 (min)	$1 - f(\%)$	D_1 (min)
Sans filtre							
Cerf	0,98	0,17	-0,19(0,14)	99(0,01%)	0,84	1	100
Linéaire	0,97	0,25	-3,5(1,18)	(100%)	2,35	0	0
Avec filtre							
Cerf	0,99	0,14	1(0,14)	99(0,01%)	1,15	1	33,33

Tableau 5.5 – Paramètres des modèles Cerf et linéaire appliqués aux courbes de survies des deux modes d'exposition (avec et sans filtre).

un coefficient de détermination de 0,98. Ce modèle met en évidence l'existence de deux populations de sensibilités différentes : la première (99% des spores initiales) est dotée d'une faible résistance au plasma avec un temps de destruction de 1,15 min, la seconde population par contre est très résistante et présente un temps de destruction de 33,3 min. Bien que la proportion de cette dernière population par rapport au nombre total de spores ne soit que de 1%, leur présence est suffisante pour limiter l'impact des UV à un niveau quasiment constant (proche de $4 \log_{10}$).

En l'absence de filtre, la partie correspondant à des temps de traitement supérieurs à 45 min (phase 3) est décrite par une distribution linéaire avec un temps de destruction de 2,35 min. N_0 dans ce cas correspond au nombre de spores survivantes au début de la phase ($3,5 \log_{10}$).

Le rôle des espèces actives du plasma dans l'inactivation des bactéries n'est visible qu'à partir des temps d'exposition supérieurs à 45 min (voir la courbe de survie des traitements sans filtre). En effet, contrairement aux UV les espèces actives ont besoin de plus de temps pour agir sur les spores. Le mécanisme d'action de chacune des composantes actives possède un temps de latence pendant lequel la défense de la cellule bactérienne en retarde l'effet. A titre d'exemple, l'érosion du manteau de la cellule par les bombardements ionique et électronique a besoin d'un temps relativement plus long que celui des UV pour altérer l'intégrité de la cellule et conduire à la mort bactérienne. De plus, l'empilement des spores sous forme de couches à la surface du verre augmente le temps de destruction des spores se trouvant au niveau des couches inférieures. L'inactivation de ces dernières peut se faire par le biais de la gravure/érosion membranaire ou par les émissions UV produites par les processus de désexcitations à la proximité immédiate des spores. Par exemple, la rencontre de deux atomes (N et O), dotés de forts coefficients de diffusion, peut produire une molécule de NO^* à l'état excité, qui en se désexcitant, émet un photon dans l'UV [186]. Cependant, contrairement à l'exposition directe aux UV, il apparaît évident que la probabilité de production d'un tel processus est plutôt faible et nécessite beaucoup plus de temps pour apporter la dose UV nécessaire à la mort bactérienne. La figure (5.17) illustre les mécanismes d'action des rayonnements UV et des espèces actives du plasma sur les spores en fonction du temps et du mode d'exposition. L'effet

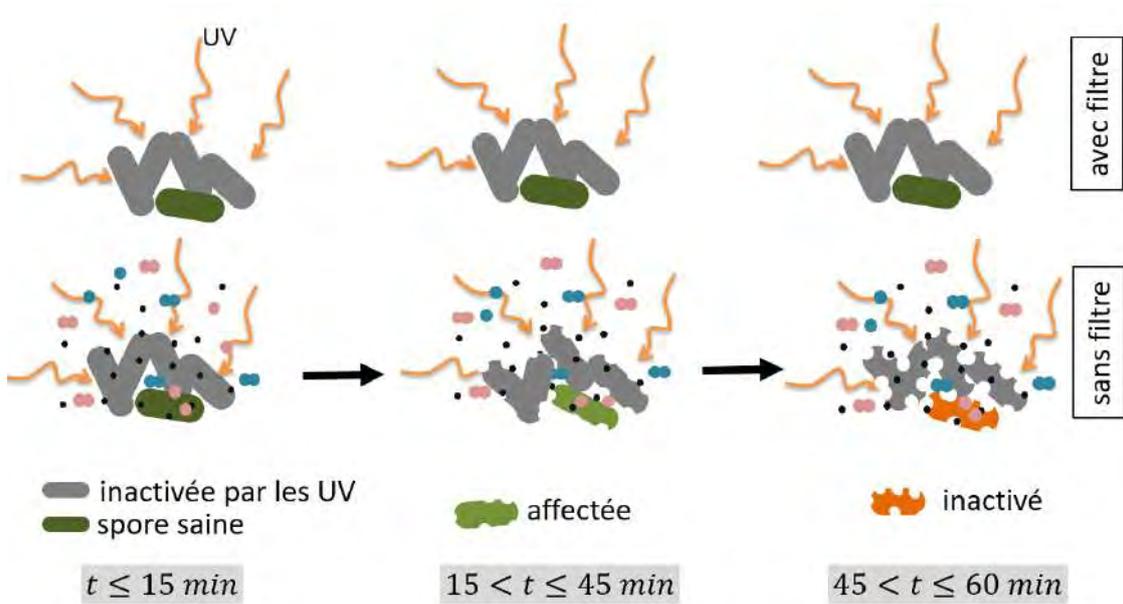


Figure 5.17 – Représentation schématique des mécanismes d'inactivation en présence et en l'absence du filtre.

des espèces actives sur la structure morphologique des spores a été observé au microscope électronique à balayage. Les images obtenues sur les échantillons traités selon des deux modes d'exposition, avec filtre et sans filtre, sont représentées sur la figure (5.18). On voit sur ces images que la morphologie des spores dans les cas des expositions avec filtre (b) sont identiques à celles obtenues sur les échantillons de contrôle (a). Par contre, les images des spores exposées à toutes les composantes du plasma (cas sans filtre) montrent d'importantes dégradations morphologiques qui se présentent par la réduction de la taille des spores et l'apparition de sillons et des invaginations à différents endroits de celles-ci (voir image (d)). De telles modifications semblent être liées à des phénomènes de gravure/érosion de la cellule bactérienne en présence des espèces actives du plasma. Ces phénomènes sont capables de détruire les différentes couches protectrices de la spore et de précipiter la mort bactérienne.

Les images MEB montrent également que la disposition des spores sur la surface du verre n'est pas tout à fait homogène. En effet, un très grand nombre de spores est localisé à la périphérie de la goutte et se structure sous forme de multicouches à cet endroit, comme le montrent les images (d) et (c). La formation de ces multicouches limite l'effet direct des UV sur les spores se trouvant dans les couches inférieures. De plus, le temps nécessaire à leur inactivation par les espèces actives du plasma dépend directement du nombre de couches formées.

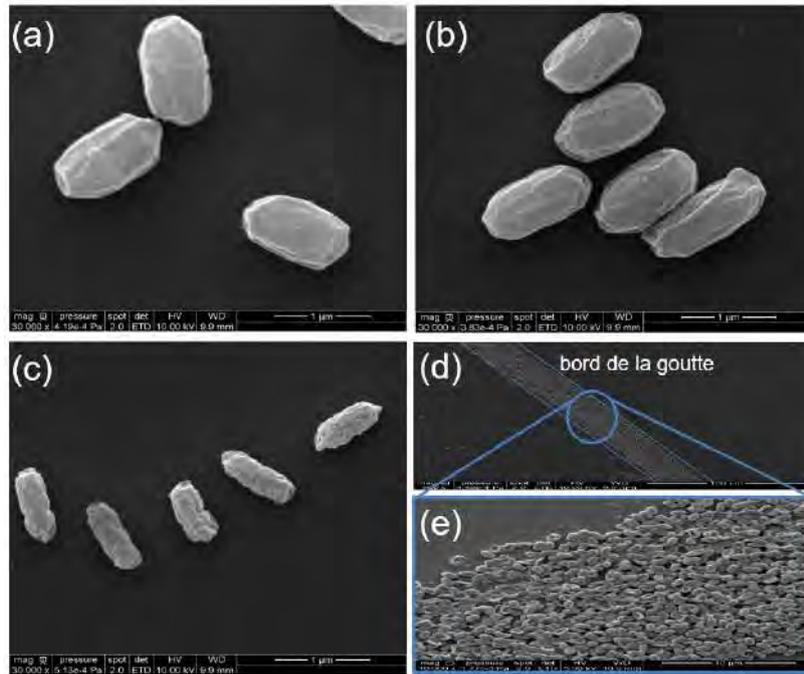


Figure 5.18 – Images MEB montrant l'état des spores sur les échantillons de contrôle (a) et les échantillons traités pendant 60 min au plasma : (b) avec filtre, (c) sans filtre (grossissements identiques de 30000×). Les images (d) [500×] et (e) [10000×] montrent l'agglomération des spores sous forme de multicouches pouvant limiter l'effet direct des UV sur les couches inférieures.

En résumé, la mortalité bactérienne observées sur la courbe de survie du cas sans filtre (figure (5.17)) est due à la présence de trois mécanismes d'inactivation différents [187] :

1. Dans la Phase 1 ($t < 15$ min), la mortalité bactérienne est due essentiellement à l'effet direct des UV sur le matériel génétique des spores.
2. Dans la Phase 2 ($15 < t < 45$ min), l'effet de l'érosion dû à la photo-désorption stimulée par les UV commence à affecter la structure des spores dès le début de la phase 2, pendant laquelle l'érosion des couches de la cellule s'effectue atome par atome. L'action de ce mécanisme s'effectue plus lentement que l'effet direct des UV sur l'ADN (phase 1).
3. Dans la Phase 3, l'adsorption des espèces réactives produites par le plasma engendre une gravure physique de la structure des spores qui conduit à la mort cellulaire.

Notons que ces différents mécanismes agissent de manière simultanée sur les spores exposées au plasma. Toutefois, leurs délais d'action respectifs sur la mortalité bactérienne sont différents, ce qui explique la cinétique à trois phases obtenue.

5.5 Effet du plasma sur les propriétés physico-chimiques du poivre

Dans cette partie, nous présenterons les résultats de l'étude concernant l'effet du plasma sur les propriétés physico-chimiques du poivre.

5.5.1 Effet du plasma sur l'humidité du poivre

Sur la figure (5.19) sont représentées les variations de l'humidité du poivre en fonction du temps d'exposition. Les échantillons ont été préparés comme suit : 6 g de grains de poivre de commerce ont été exposés au plasma puis moulus et pesés. Le pourcentage de l'humidité de 3 g de la poudre obtenue a été mesuré par l'humidimètre *Ohaus mb25 moisture analyzer* présenté précédemment. Toutes les mesures ont été effectuées en triplicatas.

Les échantillons de contrôle ont révélé la présence d'un taux d'humidité proche des 10% dans le poivre utilisé (notons que le poivre est stocké dans son emballage d'origine, dans les conditions ambiantes de température et d'humidité). Dans un premier temps, l'effet

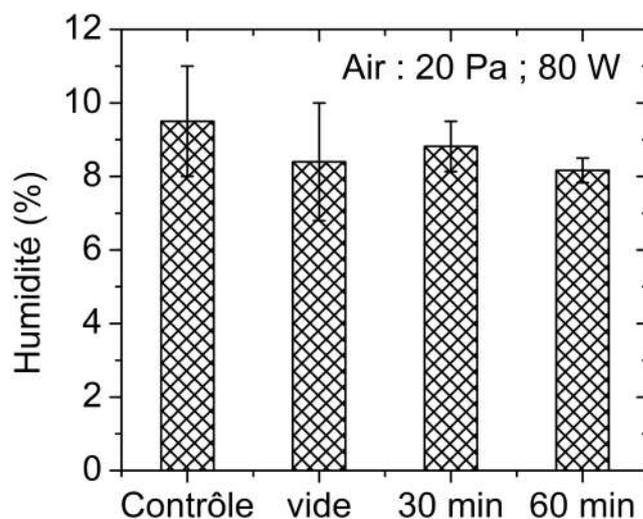


Figure 5.19 – Effet du plasma d'air sur l'humidité du poivre en fonction du temps d'exposition.

de la basse pression sur la teneur en humidité a été évalué. Pour cela, des échantillons contenant 6 g de grains de poivre ont été exposés au vide (20 Pa) pendant 60 min. Les mesures ont montré une baisse de 20% du taux d'humidité par rapport aux échantillons de contrôle.

Les taux d'humidité mesurés après 30 et 60 min d'exposition au plasma ont révélé une baisse équivalente à celle des traitements sans le plasma (sous vide uniquement), avec des

taux d'humidité proches de 8%. Compte tenu des barres d'erreur obtenues, les résultats montrent que ce taux est quasiment constant pour toutes des durées de traitement. On déduit de ces résultats que, dans les conditions de cette étude, la baisse du taux d'humidité dans le poivre est principalement due à la basse pression et dépend très peu du temps d'exposition au plasma. En effet, le taux l'humidité du poivre traité est directement lié à la température de traitement. Or, nous avons vu dans la section dédiée à l'étude de la température (*voir* figure (5.7)) que celle-ci atteint son régime stationnaire (aux voisinages de 51°C) au bout de 20 min d'exposition. De plus, de telles températures restent suffisamment basses pour ne pas provoquer l'évaporation de d'eau contenues dans les grains de poivre.

5.5.2 Impact du plasma sur le pH et la teneur en pigments

Concernant l'évaluation de l'influence du plasma sur le pH et la teneur en pigments du poivre traité, des mesures de ces deux grandeurs ont été effectuées. La poudre de poivre utilisée pour les mesures a été préparée suivant le même protocole adopté dans les mesures d'humidité. Les mesures ont été effectuées dans les plasmas d'air à 20 Pa. La figure (5.20) montre les variations du pH (a) et de l'absorbance à 420 nm (b) pour deux puissances (80 W et 125 W). Les tests préliminaires n'ont révélés aucun effet du vide sur les valeurs du pH et de l'absorbances (résultats non-présentés). Les échantillons

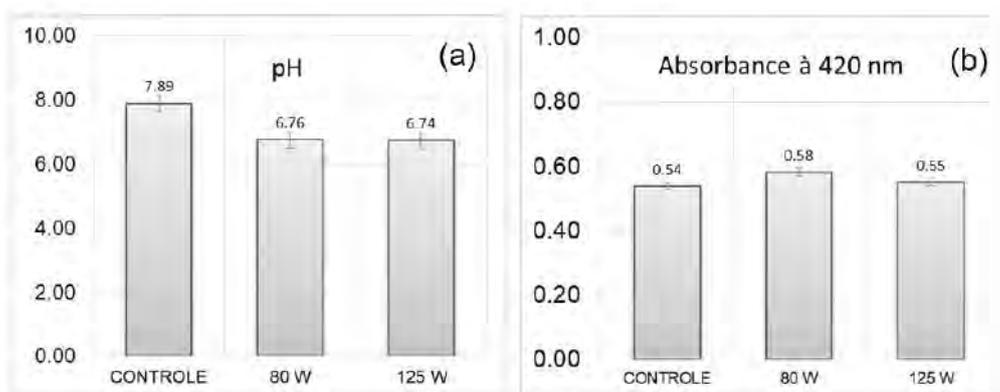


Figure 5.20 – Impact du plasma sur le pH (a) et la teneur en pigments (b) du poivre noir traité dans des plasmas d'air (20 Pa) pendant 60 min d'exposition.

de contrôle indiquent que le poivre possède un pH basique de 7,89. Les traitements à 60 min d'exposition au plasma engendrent une baisse de l'ordre de 1 sur les valeurs du pH. Toutefois, ces résultats montrent que l'augmentation de la puissance n'apporte pas d'effet supplémentaire sur les valeurs du pH.

Waje *et al.* [188] ont étudié les propriétés physico-chimiques du poivre noir traité par deux méthodes différentes (irradiation gamma et vapeur chaude). Les auteurs rapportent des valeurs de pH de 6,35 sur leurs échantillons de contrôle. Sur le poivre irradié, il a

été observé une augmentation de 0,4 sur la valeur du pH. Les traitements par la vapeur chaude (100°C pendant 16 min) ont également montré une légère hausse du pH (6,41) par rapport aux échantillons non-traités (6,35). Après six mois de stockage à 20°C, aucun changement n'a été rapporté sur le pH des échantillons irradiés, tandis qu'une hausse de 0,5 a été notée sur les échantillons traités à la vapeur chaude.

Concernant les mesures de l'absorbance à 420 nm, une légère hausse (de 0,04) de cette grandeur par rapport aux échantillons de contrôle est observée sur les traitements effectués à 80 W. Cependant des valeurs similaires à celles des échantillons de contrôle sont observées sur les absorbances correspondant à 125 W, comme on peut le voir sur les graphiques de la figure 5.20(b).

En comparaison avec les résultats de Waje *et al.* [188], nos échantillons de contrôle contiennent deux fois plus de pigments (absorbance deux fois plus grande dans notre cas). Les traitements effectués à la vapeur chaude et aux rayonnements gamma n'ont provoqués aucun changement sur les valeurs de l'absorbance mesurées immédiatement après les traitements. Toutefois, après six mois de stockage à 20°C, les auteurs rapportent des valeurs d'absorbances de deux à trois fois plus grandes que les valeurs relevées juste après le traitement. Les auteurs ont observé des hausses similaires sur leurs échantillons de contrôle.

5.5.3 Evaluation de l'effet du plasma sur la couleur du poivre

La caractérisation de la couleur du poivre a été effectuée en utilisant les coordonnées chromatiques du système CIE LAB. La différence de couleur entre les échantillons de contrôle et les échantillons traités par le plasma (ΔE^*) est obtenue à par l'équation (5.2). Afin de montrer l'influence de la nature de l'échantillon sur les résultats de la mesure, les coordonnées chromatiques de 3 g de grains, et celles de 3 g de la poudre de poivre issus d'un même traitement ont été mesurées. Les valeurs des coordonnées chromatiques correspondant à chaque échantillon ont été obtenues en moyennant quatre mesures successives, tout en prenant le soin de bien mélanger le contenu de l'échantillon entre les mesures. Les valeurs des coordonnées L^* , a^* , b^* obtenues pour la poudre et les grains de poivre sont représentées sur la figure (5.21). Ces résultats montrent d'importants écarts entre les coordonnées LAB des grains et celles de la poudre, notamment sur les valeurs de la clarté (L^*) et celles de la couleur jaune (b^*).

Les différences observées sur les valeurs de L^* sont dues à la différence de couleur entre la couche externe des grains et leurs couches internes. En effet, les mesures effectuées sur les grains moulus (poudre) tiennent compte de la couleur interne du poivre qui est plus claire que celle de la couche externe. Comme la proportion de cette matière interne est largement majoritaire dans les échantillons de poudre, il apparaît évident que c'est celle-ci qui détermine la valeur de la clarté de l'échantillon.

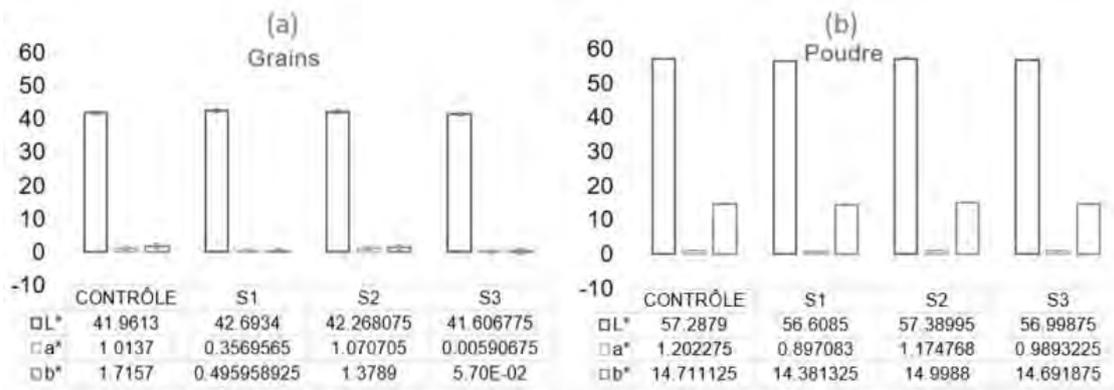


Figure 5.21 – Coordonnées LAB des échantillons de grains (a) et de poudre (b) de poivre. Les échantillons S1, S2 et S3 ont été traités pendant 60 min dans des plasmas d'air à 20 Pa et 80 W.

De la même manière, les écarts obtenus sur les valeurs de b^* indiquent que la composante jaune dans la poudre est plus importante que celle des grains. Ce résultat semble être évident puisque l'intérieur des grains est plus jaunâtre que leur surface.

Ces résultats montrent également que la proportion de la couleur rouge dans les échantillons (représentée par les valeurs de a^*) est très faible (inférieure à 2) et reste dans le même ordre de grandeur pour tous les échantillons (traités et non-traités).

Pour mettre en évidence l'impact du plasma sur la couleur du poivre traité, la différence de couleur ΔE^* entre les échantillons traités au plasma et les échantillons de contrôle a été calculée. Les valeurs obtenues sont représentées sur la figure 5.22(b).

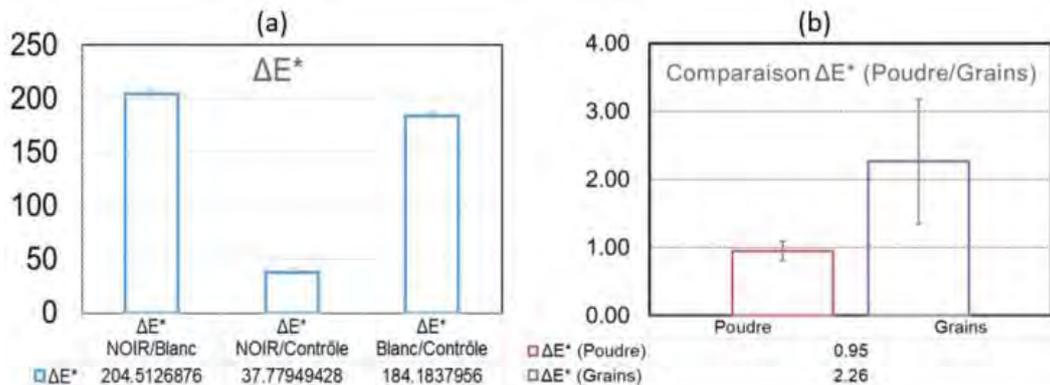


Figure 5.22 – Exemples de valeurs de ΔE^* selon la couleur de référence (a). Différence de couleur entre les échantillons traités au plasma (air : 20 Pa, 80 W, 60 min) et les échantillons de contrôle (b).

Afin d'avoir une première idée des valeurs de ΔE^* , les coordonnées chromatiques de deux couleurs complètement opposées dans le plan des couleurs (blanche et noire) ont été mesurées. Le calcul de l'équation (5.2) dans ce cas indique que $\Delta E^* = 204,5$. Lorsque

les échantillons de la poudre de poivre (contrôle) sont comparés à la couleur blanche, la valeur ΔE^* correspondante est de 184,18, indiquant que la couleur du poivre est très éloignée du blanc. Par contre, lorsqu'on la poudre est comparée à la surface noire, l'écart de couleur obtenu devient plus faible ($\Delta E^* = 37,77$).

Il ressort de ces comparaisons que plus l'écart de couleur est faible, plus est petite la valeur de ΔE^* correspondante.

En appliquant cette règle au cas du poivre, on constate que les valeurs de ΔE^* correspondant à nos échantillons (grains et poudre) sont très faibles (inférieures à 2) pour considérer négligeable l'effet du plasma sur la couleur du poivre traité. A noté qu'une même conclusion a été faite par Hertwing *et al.* [173] dans le cas d'un poivre noir traité par plasma.

5.5.4 Effet du plasma sur le contenu en pipérine

La qualité du poivre est déterminée par deux composantes chimiques : la pipérine (alcaloïde qui donne le gout piquant du poivre) et l'huile volatile qui détermine le gout et l'arome du poivre [189]. Dans cette étude nous avons utilisé comme indicateur de qualité le contenu de pipérine. Pour cela, la pipérine a été extraite dans de l'alcool et sa concertation a été mesurée par spectrophotométrie d'adsorption. De la pipérine pure a été utilisée pour la calibration. Le tableau (5.6) montre les moyennes et l'écart type des concentrations de piperine dans les échantillons traités par plasma et les échantillons témoin. Les valeurs obtenues pour nos échantillons traités en non-traités sont similaires à celles trouvées dans la littérature [189]. En même temps, les résultats ne montrent pas une différence significative entre les deux types enchantions ce qui suggère que l'exposition au plasma n'affecte pas la qualité gustative du poivre noir. Le contenu

Echantillon	Pipérine
Témoin	3,56 ± 0,19
Traité par plasma	3,70 ± 0,30

Tableau 5.6 – Contenu en piperine des échantillons de poivre noir.

en piperine est couramment utilisé comme indicateur pour permettre d'évaluer l'effet des diverses techniques de décontamination. Ainsi, dans une étude récente Hertwing *et al.* [173] ont analysé l'effet du plasma à pression atmosphérique sur la qualité du poivre noir et ils ont démontré que l'exposition directe au plasma pendant 15 minutes ainsi que l'exposition indirecte pendant 30 minutes impacte peu la concentration de piperine dans les échantillons.

Waje *et al.* [188] ont montré que l'exposition du poivre à la chaleur humide modifie de manière significative la concentration de piperine tandis que son irradiation a un effet moindre sur la concentration de pipérine. Dans leur étude, le contenu de piperine dans les échantillons témoin a été de 12,36% ± 0,36, et il a baissé à 9,30% ± 0,08 après

le traitement par la chaleur humide et à $11,10\% \pm 0,07$ à la suite de l'exposition au rayonnement ionisant. D'autres techniques de décontamination ont moins d'impact sur le contenu de piperine. Kawachi *et al.* [190] ont montré que l'exposition du poivre à de fortes pressions d'oxygène (10 MPa) et de dioxyde de carbone (5 MPa) n'affecte pas la concentration de piperine.

5.6 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, l'efficacité biocide de la source a été évaluée sur du poivre noir. Dans un premier temps, des tests de décontamination en fonction de la puissance micro-onde ont été effectués pour évaluer l'effet du plasma sur la flore mésophile aérobie totale (FMAT) du poivre. Parmi les trois gaz utilisés, l'air s'est révélé être le gaz idéal pour la décontamination, avec un taux de décroissance bactérienne de $1,3 \log_{10}$ après 60 min d'exposition au plasma. Il a été démontré qu'au-delà de 80 W, l'augmentation de la puissance n'apporte pas de contribution supplémentaire à la décontamination. Ce dernier résultat nous a amené à nous intéresser aux températures produites lors des traitements. Ainsi, l'évolution temporelle de la température a été mesurée dans les conditions de puissances considérées. Dans tous les cas étudiés, le régime stationnaire de la température est obtenu au bout de 15 à 20 min d'exposition au plasma. Ce résultat nous indique qu'au-delà de ce délai, l'équilibre thermique entre le poivre et son support est atteint ce qui nous a permis de connaître la température *in situ* du poivre pendant le traitement. De plus, ces mesures de température ont permis de définir les conditions optimales de traitement antibactérien (20 Pa, 80 W) tout en restant à des températures modérément basses (aux voisinages des 50°C) pour considérer un caractère non-thermique de notre procédé.

Pour comprendre les facteurs pouvant influencer l'efficacité biocide de nos plasmas, l'impact de l'état de surface sur la mortalité bactérienne est investigué. Ainsi, deux supports de morphologies différentes sont utilisés : des grains de poivre et des plaques de verre. Les grains de poivre est un exemple typique d'une surface complexe avec des fissures, des sillons et des creux. En revanche, la surface du verre permet de s'affranchir de la complexité liée à l'état de surface. Les résultats de la décontamination ont montré que pour les mêmes conditions de traitement, la mortalité bactérienne sur les plaques de verre est 10^5 plus grande que sur les grains de poivre. Cette différence est attribuée à la morphologie du poivre qui limite l'accès des agents biocides à certains endroits du poivre (notamment en profondeur).

A la fin de ce chapitre, l'effet du traitement plasma sur les propriétés physico-chimiques du poivre a été étudié. Sur les échantillons traités dans les conditions définies pour les traitements antibactériens, une baisse d'environ 20% a été relevée sur la teneur en humidité du poivre. L'étude a démontré que cette baisse est due essentiellement au vide et que l'effet du plasma reste négligeable dans nos conditions de température. Le pH a

été également modifié par le plasma avec une baisse de 15% par rapport au poivre de contrôle. En revanche, aucun effet lié à l'augmentation de la puissance n'a été observé sur cette grandeur. Concernant la teneur en pigments du poivre (représentée par la valeur de l'absorbance à 420 nm), une augmentation de 20% a été constatée sur l'absorbance des échantillons traités. Les mesures colorimétriques n'ont révélé que de très faibles écarts de couleur par rapport aux échantillons de contrôle. Ce résultat laisse supposer que le plasma ne produit pas de modifications significatives sur la couleur du poivre. L'étude de la teneur en pipérine a montré qu'aucune modification de cette caractéristique n'est apportée sur le poivre traité au plasma.

Chapitre 6

Conclusion générale et perspectives

6.1 Conclusion générale

Dans ce travail de thèse, une source plasma micro-onde fonctionnant à basse pression est étudiée d'un point de vue physique et son efficacité biocide est analysée pour une application dans le domaine agroalimentaires. La source est alimentée par un générateur de micro-ondes d'une fréquence de 2,45 GHz capable de délivrer des puissances allant de 1 à 200 W. L'étude a été menée dans trois gaz différents : l'argon, l'argon-oxygène et l'air synthétique, dans une gamme de pression allant de 10 à 70 Pa. Dans un premier temps, une large caractérisation des plasmas générés par la source a été menée moyennant différents types de diagnostics. La sonde de Langmuir a permis de mesurer les grandeurs caractéristiques des plasmas telles que la température et la densité électroniques, le potentiel plasma et la fonction de distribution en énergie des électrons. Ces mesures ont montré que la source est capable de produire des températures électroniques variant entre 0,5 eV et 2 eV, selon le gaz utilisé. Les densités électroniques mesurées dans ce travail se situent entre 10^{14} et $10^{17} m^{-3}$ et varient suivant les conditions de pression et de puissance et suivant la nature du gaz plasmagène. Les fonctions de distribution en énergie des électrons mesurées dans les plasmas d'argon et les plasmas d'argon-oxygène sont bi-maxwelliennes dans la plupart des cas étudiés. Celles des plasmas d'air sont typiques des fonctions de distribution où l'azote moléculaire domine la composition du gaz précurseur du plasma. Cette distribution, parfois appelée « distribution de Trinor-Gordiets » est notamment caractérisée par l'apparition d'un plateau dans le corps de la fonction dont la largeur dépend de la densité des premiers niveaux vibrationnels de la molécule d'azote $v=3$ à $v=8$.

L'étude en fonction de la pression a montré la présence de deux modes de chauffage électronique. Un mode de chauffage en volume est clairement établi dans les plasmas d'argon et les plasmas d'argon oxygène dont les densités électroniques sont inférieures à la densité critique. Ce mode est caractérisé par des densités électroniques plus faibles et des températures électroniques plus élevées. La présence de ce mode a été révélée dans la plupart des mesures effectuées à 10 Pa et pour les pressions supérieures à 30 Pa. En présence de ce mode de chauffage, l'onde excitatrice pénètre suffisamment loin dans le volume du plasma en transférant directement son énergie aux électrons se trouvant sur son passage. En revanche, lorsque la densité électronique dépasse la valeur critique, l'onde ne pénètre que très peu dans le plasma, formant une onde évanescence à l'interface entre la source et le plasma. Dans ces conditions, seuls les électrons se trouvant dans la zone d'évanescence sont chauffés par l'énergie de l'onde (chauffage en surface). En dehors de cette zone, il se forme un plasma de diffusion dans lequel le maintien de la décharge est assuré par l'énergie des électrons s'échappant de la zone de génération du plasma (zone d'évanescence). Ce mode de chauffage en surface est caractérisé par des densités électroniques plus élevées et des températures électroniques plus faibles, et il a été observé dans les plasmas d'argon et les plasmas d'argon-oxygène entre 15 et 25 Pa.

Les évolutions radiales des grandeurs du plasma ont permis de montrer les modes de diffusion électronique présents dans nos plasmas. Dans toutes les conditions étudiées (gaz, pression, puissance), trois modes de diffusion ont été révélés selon la position radiale par rapport à l'axe azimutal de la décharge : à la proximité immédiate de cet axe (sur une distance de 3 à 5 cm), un régime de diffusion ambipolaire semble se mettre en place dans tous les plasmas étudiés. Ce régime est caractérisé par l'égalité entre les coefficients de diffusion électronique et ionique. A mesure que l'on s'éloigne de l'axe, la diffusion des électrons se produit plus vite que celle des ions, laissant apparaître des écarts à la neutralité marqués par la mise en place d'un régime de transition sur une large distance radiale (d'environ 10 à 15 cm). A proximité de la paroi, l'écart à la neutralité devient tel que la diffusion des électrons se trouve découplée de celle des ions marquant la transition vers un mode diffusion libre.

Lors des investigations radiales de nos plasmas, il a été observé des augmentations locales de la température électronique de la décharge. Ce phénomène a été révélé dans les plasmas d'air à 20 et 25 Pa, pour une puissance micro-onde de 150 W. L'analyse de cette augmentation localisée de la température des électrons a montré la présence d'un mode de chauffage résonnant qui se produit lorsque la pulsation plasma approche la pulsation de l'onde excitatrice. Dans ces conditions, un maximum de puissance est transféré aux électrons via la composante du champ électrique de l'onde excitatrice qui est parallèle à la direction de diffusion (perpendiculaire aux parois du réacteur). Il a été également observé des déplacements radiaux de la zone de résonance avec le changement de la pression du gaz. A 20 Pa, le début de la résonance est localisé à 15 cm par rapport à l'axe azimutal de la source plasma, tandis qu'à 25 Pa, sa position se trouve légèrement décalée vers l'intérieur de la décharge ($r= 12,5$ cm). L'analyse de cette observation a permis de conclure que la position de la zone de résonance dépend de l'endroit du plasma où la densité électronique est la plus proche de la densité critique. Le maximum de puissance est transféré aux électrons quand la densité électronique est strictement égale à la densité critique.

En plus des mesures effectuées par la sonde de Langmuir, deux méthodes de diagnostics, thermique et optique, ont été mises en place pour comprendre la physique des plasmas générés par notre source et pour pouvoir contrôler les conditions de traitements microbiologiques effectués dans ce travail.

La méthode thermique a permis de déterminer la puissance déposée par le plasma à la surface d'un substrat en verre en exploitant les variations temporelles de la température de celui-ci dans les phases d'allumage et d'extinction du plasma. Cette méthode a montré que la température du substrat est directement proportionnelle à la puissance injectée dans la décharge. A 8,5 cm de la source, entre 12 et 14% (selon la pression et de la nature du gaz) de la puissance provenant du générateur sont dissipées pour chauffer le substrat. Dans les conditions retenues pour les traitements microbiologiques ($r=0$,

$z= 8,5$ cm, 20 Pa, 80 W), 10 W, soit 12,5% de la puissance totale injectée dans le plasma, sont suffisantes pour porter la température du substrat à 52°C au bout de 20 minutes d'exposition au plasma. Après une telle durée d'exposition, un régime stationnaire de température est obtenu. Les résultats fournis par cette méthode ont été ensuite comparés aux calculs théoriques des flux de particules arrivant à la surface et leurs contributions au chauffage du substrat. Il a été montré que dans les plasmas d'argon, les contributions dues aux bombardements électronique et ionique et à la recombinaison électrons-ions à la surface constituent les phénomènes majoritaires du chauffage. La somme de ces trois contributions s'ajuste assez bien avec les résultats de la méthode thermique. Toutefois dans les plasmas d'argon-oxygène, la réalisation du bilan de particules à la surface est plus difficile à cause de la présence d'ions négatifs provenant de la dissociation des molécules du dioxygène. Nos calculs ont démontré que les puissances liées à l'association des atomes d'oxygène à la surface apportent une contribution significative au chauffage du substrat (environ 25% de la puissance totale déposée). Concernant les plasmas d'air, le bilan de particules n'a pas pu être réalisé à cause de la présence de plusieurs types de charges (positives et négatives) et de la complexité des phénomènes d'association et de dissociation à la surface liés à l'existence de l'azote dans la décharge.

La méthode optique utilisée dans ce travail a pour but de déterminer la température électronique en utilisant le principe du tracé de Boltzmann. Cette méthode historiquement réservée aux plasmas se trouvant à l'équilibre thermodynamique a été adaptée aux plasmas hors équilibre moyennant l'hypothèse de l'équilibre corona. La substitution de l'équation de Boltzmann par l'équation de l'équilibre corona permet d'obtenir une relation modifiée du tracé de Boltzmann qui tient compte de l'écart à l'équilibre thermodynamique du plasma. Cette méthode a été appliquée sur les plasmas d'argon et les plasmas d'argon-oxygène et a permis d'estimer la température d'excitation et la température électronique. Les résultats obtenus montrent une bonne concordance avec les mesures effectués par la sonde de Langmuir.

Dans la dernière partie de cette thèse, le potentiel biocide de la source a été étudié sur des grains de poivre noir. Parmi les trois gaz testés, l'air s'est révélé être celui qui permet d'obtenir un meilleur taux de décontamination avec une réduction de $1,3 \log_{10}$ de la flore mésophile aérobie totale du poivre noir étudié. Les conditions optimales de traitement ont été définies de sorte à maintenir la température la plus basse possible tout en gardant élevées les émissions dans l'UV du plasma. L'étude en fonction de l'état de surface a montré que l'efficacité biocide de nos plasmas dépend de la morphologie du substrat. Les tests de décontamination effectués sur des supports de verre ont révélé des taux de décroissance bactérienne de $6 \log_{10}$ à 60 min d'exposition au plasma. En revanche, pour les mêmes conditions plasma, les échantillons composés de grains de poivre ont montré un taux d'inactivation plus faible ($1,2 \log_{10}$). Cette différence est attribuée à la présence de l'effet d'ombrage provoqué par la forme rugueuse des grains de poivre qui empêche certains agents biocide du plasma d'atteindre certaines zones de l'échantillon.

Les tests menés en présence du filtre ont montré qu'aussi bien les UV que les espèces actives sont à l'origine de l'effet biocide du plasma. Il a été observé que l'effet des UV se produit plus rapidement que celui des espèces actives et agit dans les premiers instants d'exposition, mais son effet est limité pour des longues durées d'exposition à cause de l'effet d'ombrage. Par contre, l'effet des espèces actives nécessite plus de temps pour aboutir à la mort cellulaire. Cet effet a été observé sur les courbes de survie à partir de 45 min d'exposition. La complémentarité des deux effets (UV et des espèces actives) semble donc être primordiale dans le processus de décontamination. De façon générale, l'étude des caractéristiques physico-chimiques du poivre traité au plasma a montré que ce dernier n'apporte pas de changements significatifs sur la couleur et la teneur en pipérine du poivre. Toutefois, de légères modifications ont été observées sur la teneur en humidité et le pH des grains exposés au plasma.

6.2 Perspectives

Bien que les principaux objectifs fixés au début de la thèse aient été atteints, des expériences complémentaires permettraient d'apporter des éléments nouveaux à la compréhension de la physique des plasmas générés par la source *Hi-Wave* :

1. Des mesures axiales et radiales à la proximité immédiate de la source seront utiles pour mieux mettre en évidence les modes de chauffage électronique correspondants aux plasmas sous-dense et sur-dense. Ces mêmes mesures faciliteraient également l'observation du phénomène de résonance que nous avons pu révéler dans les plasmas d'air à 20 et 25 Pa.
2. Les formes bi-maxwellienne des fonctions de distribution obtenues dans cette thèse peuvent être recalculées séparément sous la forme de deux maxwelliennes à deux populations électroniques. Ceci permettrait de connaître aussi bien la densité et la température des électrons froids que celles des électrons chauds.

Des voies d'amélioration de l'efficacité biocide de la source sont également envisageables :

1. Concernant les tests effectués sur les grains de poivre, l'utilisation d'un porte-substrat rotatif/vibrant permettrait de limiter l'effet d'ombrage et d'augmenter la surface de contact entre les grains et les agents biocide du plasma.
2. Des tests de décontamination à différentes proportions d'oxygène et d'azote dans le plasma aideraient à améliorer l'efficacité antibactérienne de la source.
3. L'utilisation d'une matrice de sources pourrait augmenter l'effet biocide du plasma. Une telle configuration pourrait générer des plasmas de grandes dimensions pour des traitements à échelle industrielle.

Bibliographie

- [1] G.J.M. Hagelaar and S. Vileger. Simulation of geometrical effects on surface wave discharges. 33(2) :496–497. ISSN 0093-3813. doi : 10.1109/TPS.2005.844998. URL <http://ieeexplore.ieee.org/document/1420544/>.
- [2] François Silva, Xavier Bonnin, Jochen Scharpf, and Alberto Pasquarelli. Microwave analysis of PACVD diamond deposition reactor based on electromagnetic modelling. 19(5) :397–403, . ISSN 09259635. doi : 10.1016/j.diamond.2009.10.032. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925963509003161>.
- [3] Fatemeh Khodadadi Azadboni and Mahmood Sedaghatizade. Negative ion confinement in the multicusp ion source. 29(2) :168–176. ISSN 0164-0313, 1572-9591. doi : 10.1007/s10894-009-9252-8. URL <http://link.springer.com/10.1007/s10894-009-9252-8>.
- [4] Louis Latrasse, Marilena Radoiu, Juslan Lo, and Philippe Guillot. 2.45-GHz microwave plasma sources using solid-state microwave generators. ECR-type plasma source. 50(4) :308–321, . ISSN 0832-7823. doi : 10.1080/08327823.2016.1260880. URL <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/08327823.2016.1260880>.
- [5] Louis Latrasse, Marilena Radoiu, Thomas Nelis, and Olivier Antonin. Self-matching plasma sources using 2.45 GHz solid-state generators : microwave design and operating performance. 51(4) :237–258, . ISSN 0832-7823. doi : 10.1080/08327823.2017.1388338. URL <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/08327823.2017.1388338>.
- [6] Daisuke Hamanaka, Toshitaka Uchino, Naomi Furuse, and Shun-Ichiro Tanaka. Inactivation effect of infrared radiation heating on bacterial spores pretreated at various water activities. 10(1) :61–65. ISSN 1884-0205, 1342-4815. doi : 10.4265/bio.10.61. URL <http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.Journalarchive/bio1996/10.61?from=CrossRef>.
- [7] Dababneh Basem F. An innovative microwave process for microbial decontamination of specices and herbs. 7(8) :636–645. ISSN 1996-0808 ©2013 Academic Journals.

- doi : 10.5897/AJMR12.1487. URL <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.852.7341&rep=rep1&type=pdf>.
- [8] Ayse Handan Baysal and Filiz Icier. Inactivation kinetics of alicyclobacillus acidoterrestris spores in orange juice by ohmic heating : effects of voltage gradient and temperature on inactivation. 73(2) :299–304. ISSN 0362-028X.
- [9] Julia Esbelin, Sabine Malléa, Gérémy Clair, and Frédéric Carlin. Inactivation by pulsed light of *Bacillus subtilis* spores with impaired protection factors. 92(2) : 301–307. ISSN 00318655. doi : 10.1111/php.12568. URL <http://doi.wiley.com/10.1111/php.12568>.
- [10] Kai Reineke, Felix Schottroff, Nicolas Meneses, and Dietrich Knorr. Sterilization of liquid foods by pulsed electric fields : an innovative ultra-high temperature process. 6. ISSN 1664-302X. doi : 10.3389/fmicb.2015.00400. URL http://www.frontiersin.org/Food_Microbiology/10.3389/fmicb.2015.00400/abstract.
- [11] Takashi Fujimoto. Kinetics of ionization-recombination of a plasma and population density of excited ions. v. ionization-recombination and equilibrium plasma. 54 (8) :2905–2914, . ISSN 0031-9015, 1347-4073. doi : 10.1143/JPSJ.54.2905. URL <http://journals.jps.jp/doi/10.1143/JPSJ.54.2905>.
- [12] Michel Moisan and Jacques Pelletier. *Physics of Collisional Plasmas : Introduction to High-Frequency Discharges*. Springer Netherlands, . ISBN 978-94-007-4557-5. URL [//www.springer.com/la/book/9789400745575](http://www.springer.com/la/book/9789400745575).
- [13] I. Koleva, K. Makasheva, Ts. Paunska, H. Schlüter, A. Shivarova, and Kh. Tarnev. Guided-wave-produced plasmas. 44(56) :552–557. ISSN 0863-1042, 1521-3986. doi : 10.1002/ctpp.200410079. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/ctpp.200410079>.
- [14] I Ghanashev, H Sugai, S Morita, and N Toyoda. Local resonant excitation of plasma oscillations in a planar surface-wave plasma device. 8(3) :363–369. ISSN 0963-0252, 1361-6595. doi : 10.1088/0963-0252/8/3/304. URL <http://stacks.iop.org/0963-0252/8/i=3/a=304?key=crossref.9a8d17a8ce78969ba7f345d44411a62c>.
- [15] Jan-Erik Thrane, Marcia Kyle, Maren Striebel, Sigrid Haande, Merete Grung, Thomas Rohrlack, and Tom Andersen. Spectrophotometric Analysis of Pigments : A Critical Assessment of a High-Throughput Method for Analysis of Algal Pigment Mixtures by Spectral Deconvolution. *PLOS ONE*, 10(9) :e0137645, September 2015. ISSN 1932-6203. doi : 10.1371/journal.pone.0137645. URL <https://dx.plos.org/10.1371/journal.pone.0137645>.

- [16] R. Kort, A. C. O'Brien, I. H. M. van Stokkum, S. J. C. M. Oomes, W. Crielaard, K. J. Hellingwerf, and S. Brul. Assessment of Heat Resistance of Bacterial Spores from Food Product Isolates by Fluorescence Monitoring of Dipicolinic Acid Release. *Applied and Environmental Microbiology*, 71(7) :3556–3564, July 2005. ISSN 0099-2240. doi : 10.1128/AEM.71.7.3556-3564.2005. URL <http://aem.asm.org/cgi/doi/10.1128/AEM.71.7.3556-3564.2005>.
- [17] Erwin Mathijs Berendsen. *Heat resistance of Bacillus spores : Natural variation and genomic adaptation*. PhD thesis, University of Groningen, 2016. URL [https://www.rug.nl/research/portal/publications/heat-resistance-of-bacillus-spores\(15c3acbf-ef73-4fd2-861c-6b02ceb5b0b7\)/export.html](https://www.rug.nl/research/portal/publications/heat-resistance-of-bacillus-spores(15c3acbf-ef73-4fd2-861c-6b02ceb5b0b7)/export.html).
- [18] A. Driks. From Rings to Layers : Surprising Patterns of Protein Deposition during Bacterial Spore Assembly. *Journal of Bacteriology*, 186(14) :4423–4426, July 2004. ISSN 0021-9193. doi : 10.1128/JB.186.14.4423-4426.2004. URL <http://jb.asm.org/cgi/doi/10.1128/JB.186.14.4423-4426.2004>.
- [19] Peter T. Mckenney, Adam Driks, and Patrick Eichenberger. The bacillus subtilis endospore : Assembly and functions of the multilayered coat. *Nature Reviews Microbiology*, 11(1) :33–44, 1 2013. ISSN 1740-1526. doi : 10.1038/nrmicro2921.
- [20] W. L. Nicholson, N. Munakata, G. Horneck, H. J. Melosh, and P. Setlow. Resistance of Bacillus endospores to extreme terrestrial and extraterrestrial environments. *Microbiology and molecular biology reviews : MMBR*, 64(3) :548–572, September 2000. ISSN 1092-2172.
- [21] M. Moisan, C. Beaudry, and P. Leprince. A new HF device for the production of long plasma columns at a high electron density. 50(2) :125–126, . ISSN 03759601. doi : 10.1016/0375-9601(74)90903-7. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0375960174909037>.
- [22] F Silva, K Hassouni, X Bonnin, and A Gicquel. Microwave engineering of plasma-assisted CVD reactors for diamond deposition. 21(36) : 364202, . ISSN 0953-8984, 1361-648X. doi : 10.1088/0953-8984/21/36/364202. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=36/a=364202?key=crossref.e0d326c3eaaf93f7a080d4e3ada4514>.
- [23] M. Moisan, C.M. Ferreira, Y. Hajlaoui, D. Henry, J. Hubert, R. Pantel, A. Ricard, and Z. Zakrzewski. Properties and applications of surface wave produced plasmas. 17(11) :707–727, . ISSN 0035-1687. doi : 10.1051/rphysap:019820017011070700. URL <http://www.edpsciences.org/10.1051/rphysap:019820017011070700>.

- [24] C M Ferreira. Theory of a plasma column sustained by a surface wave. 14 (10) :1811–1830. ISSN 0022-3727, 1361-6463. doi : 10.1088/0022-3727/14/10/015. URL <http://stacks.iop.org/0022-3727/14/i=10/a=015?key=crossref.693a32fe7e748ac65f8bba2f86ec18e3>.
- [25] H Schluter and A Shivarova. Travelling-wave-sustained discharges. 443(4) :121–255. ISSN 03701573. doi : 10.1016/j.physrep.2006.12.006. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0370157307000798>.
- [26] J. Margot-Chaker, M. Moisan, M. Chaker, V. M. M. Glaude, P. Lauque, J. Paraszczak, and G. Sauvé. Tube diameter and wave frequency limitations when using the electro magnetic surface wave in the $m = 1$ (dipolar) mode to sustain a plasma column. 66(9) :4134–4148. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.343998. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.343998>.
- [27] Wen-Shou Tseng. Functionalizing multi-walled carbon nanotubes using ECR plasma and a mild nitric acid treatment. 9(12). ISSN 15334880. doi : 10.1166/jnn.2009.1480. URL <http://www.ingentaconnect.com/content/asp/jnn/2009/00000009/00000012/art00014>.
- [28] Eray S. Aydil, Jeffrey A. Gregus, and Richard A. Gottscho. Electron cyclotron resonance plasma reactor for cryogenic etching. 64(12) :3572–3584. ISSN 0034-6748, 1089-7623. doi : 10.1063/1.1144284. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1144284>.
- [29] Naho Itagaki, Yoko Ueda, Nobuo Ishii, and Yoshinobu Kawai. Production of low electron temperature ECR plasma for thin film deposition. 142-144 :546–550. ISSN 02578972. doi : 10.1016/S0257-8972(01)01204-X. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S025789720101204X>.
- [30] T Lagarde, Y Arnal, and J Pelletier. Influence of the applied field frequency on the characteristics of ar and diffusion plasmas sustained at electron cyclotron resonance above multipolar magnetic field structures. 6(3) :386–393. ISSN 0963-0252, 1361-6595. doi : 10.1088/0963-0252/6/3/015. URL <http://stacks.iop.org/0963-0252/6/i=3/a=015?key=crossref.c07b1efacd6c66ec22753129d7b1cf7a>.
- [31] A Lacoste, T Lagarde, S B chu, Y Arnal, and J Pelletier. Multi-dipolar plasmas for uniform processing : physics, design and performance. 11(4) :407–412. ISSN 0963-0252. doi : 10.1088/0963-0252/11/4/307. URL <http://stacks.iop.org/0963-0252/11/i=4/a=307?key=crossref.2525853a066a7e512e891da8a059c90a>.
- [32] A. K. Srivastava and J. Asmussen. Comparison of the operational performance of a compact electron cyclotron resonance plasma source at excitation frequencies

- of 2.45 GHz or 915 MHz. 11(4) :1307–1312. ISSN 0734-2101, 1520-8559. doi : 10.1116/1.578544. URL <http://avs.scitation.org/doi/10.1116/1.578544>.
- [33] Site internet de la société sairem, . URL www.sairem.fr/nos-produits/plasma-micro-onde/les-sources-plasma/.
- [34] Glossaire de la vie : dictionnaire biologie, botanique, zoologie, aquariophilie, aquariologie et aquaculture, . URL <https://www.aquaportail.com/definition-3988-decontamination.html>.
- [35] RÈGLEMENT (CE) no 852/2004 DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 29 avril 2004 relatif à l'hygiène des denrées alimentaires, . URL <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/?%20LexUriServ.do?uri=CELEX:32004R0852:FR:HTML>.
- [36] RÈGLEMENT (UE) 2017/1495 DE LA COMMISSION du 23 août 2017 modifiant le règlement (CE) no 2073/2005 en ce qui concerne la présence de campylobacter dans les carcasses de poulets de chair, . URL <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?qid=1544104313712&uri=CELEX:32017R1495>.
- [37] Jae-Won Ha, Sang-Ryeol Ryu, and Dong-Hyun Kang. Evaluation of near-infrared pasteurization in controlling escherichia coli o157 :h7, salmonella enterica serovar typhimurium, and listeria monocytogenes in ready-to-eat sliced ham. 78(18) : 6458–6465. ISSN 0099-2240, 1098-5336. doi : 10.1128/AEM.00942-12. URL <http://aem.asm.org/lookup/doi/10.1128/AEM.00942-12>.
- [38] C. J. K. Henry and C. Chapman, editors. *The nutrition handbook for food processors*. Woodhead publishing in food science and technology. CRC Press [u.a.]. ISBN 978-1-85573-665-8 978-1-85573-464-7 978-0-8493-1543-5. OCLC : 248373774.
- [39] M. Almeida, K.E. Torrance, and A.K. Datta. Measurement of optical properties of foods in near- and mid-infrared radiation. 9(4) :651–664. ISSN 1094-2912, 1532-2386. doi : 10.1080/10942910600853667. URL <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10942910600853667>.
- [40] Hangalore Umesh Hebbar, Kargodu Erananjappa Nandini, Mysore Chakrapani Lakshmi, and Rangaswamy Subramanian. Microwave and infrared heat processing of honey and its quality. 9(1) :49–53. ISSN 1344-6606, 1881-3984. doi : 10.3136/fstr.9.49. URL <http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.JSTAGE/fstr/9.49?from=CrossRef>.
- [41] Yifen Wang, Timothy D Wig, Juming Tang, and Linnea M Hallberg. Dielectric properties of foods relevant to RF and microwave pasteurization and sterilization. 57(3) :257–268. ISSN 02608774. doi : 10.1016/S0260-8774(02)00306-0. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0260877402003060>.

- [42] Hosahalli S Ramaswamy. *Ohmic heating in food processing*. CRC Press. ISBN 978-1-4200-7109-2 978-1-306-50190-3. URL <http://www.crcnetbase.com/isbn/9781420071092>. OCLC : 872623115.
- [43] Nikolai I. Lebovka, I. Praporscic, S. Ghnimi, and Eugene Vorobiev. Does electroporation occur during the ohmic heating of food? 70(5) :E308–E311. ISSN 00221147. doi : 10.1111/j.1365-2621.2005.tb09969.x. URL <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-2621.2005.tb09969.x>.
- [44] Il-Kyu Park and Dong-Hyun Kang. Effect of electropermeabilization by ohmic heating for inactivation of escherichia coli o157 :h7, salmonella enterica serovar typhimurium, and listeria monocytogenes in buffered peptone water and apple juice. 79(23) :7122–7129. ISSN 0099-2240, 1098-5336. doi : 10.1128/AEM.01818-13. URL <http://aem.asm.org/lookup/doi/10.1128/AEM.01818-13>.
- [45] Nimratbir Kaur and A. K. Singh. Ohmic heating : Concept and applications : A review. 56(14) :2338–2351. ISSN 1040-8398, 1549-7852. doi : 10.1080/10408398.2013.835303. URL <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10408398.2013.835303>.
- [46] Shafiur Rahman, editor. *Handbook of food preservation*. Food science and technology. CRC Press, 2nd ed edition. ISBN 978-1-57444-606-7. OCLC : ocm76901951.
- [47] Sudhir K. Sastry and Sevugan Palaniappan. Mathematical modeling and experimental studies on ohmic heating of liquid-particle mixtures in a static heater. 15 (4) :241–261. ISSN 0145-8876, 1745-4530. doi : 10.1111/j.1745-4530.1992.tb00155.x. URL <http://www.cold.org.gr/library/downloads/Docs/Handbook%20of%20Food%20Preservation.PDF>.
- [48] J Abida, B Rayees, and F.A Masoodi. Pulsed light technology : a novel method for food preservation. 21(3) :839–848. URL https://pdfs.semanticscholar.org/6658/e6221d6b4d50775e688a992874f8fed27708.pdf?_ga=2.71230352.1604268420.1546596232-623343198.1544191224.
- [49] N. Elmnasser, S. Guillou, F. Leroi, N. Orange, A. Bakhrouf, and M. Federighi. Pulsed-light system as a novel food decontamination technology : a review. 53 (7) :813–821, . doi : 10.1139/w07-042. URL <http://www.nrcresearchpress.com/doi/10.1139/W07-042>.
- [50] Kazuko Takeshita, Junko Shibato, Takashi Sameshima, Sakae Fukunaga, Seiichiro Isobe, Keizo Arihara, and Makoto Itoh. Damage of yeast cells induced by pulsed light irradiation. 85(1) :151–158. ISSN 0168-1605.

- [51] Noura Elmnasser, Michèle Dalgarrondo, Nicole Orange, Amina Bakhrouf, Thomas Haertlé, Michel Federighi, and Jean-Marc Chobert. Effect of pulsed-light treatment on milk proteins and lipids. 56(6) :1984–1991, . ISSN 0021-8561, 1520-5118. doi : 10.1021/jf0729964. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf0729964>.
- [52] M. Garriga, N. Grèbol, M.T. Aymerich, J.M. Monfort, and M. Hugas. Microbial inactivation after high-pressure processing at 600 MPa in commercial meat products over its shelf life. 5(4) :451–457, . ISSN 14668564. doi : 10.1016/j.ifset.2004.07.001. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1466856404000591>.
- [53] M. Garriga, M.T. Aymerich, S. Costa, J.M. Monfort, and M. Hugas. Bactericidal synergism through bacteriocins and high pressure in a meat model system during storage. 19(5) :509–518, . ISSN 07400020. doi : 10.1006/fmic.2002.0498. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0740002002904983>.
- [54] N. Kalchayanand, A. Sikes, C.P. Dunne, and B. Ray. Factors influencing death and injury of foodborne pathogens by hydrostatic pressure-pasteurization. 15(2) : 207–214. ISSN 07400020. doi : 10.1006/fmic.1997.0155. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0740002097901556>.
- [55] M Hendrickx, L Ludikhuyze, I Van den Broeck, and C Weemaes. Effects of high pressure on enzymes related to food quality. 9(5) :197–203. ISSN 09242244. doi : 10.1016/S0924-2244(98)00039-9. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924224498000399>.
- [56] F. Moerman. High hydrostatic pressure inactivation of vegetative microorganisms, aerobic and anaerobic spores in pork marenngo, a low acidic particulate food product. 69(2) :225–232. ISSN 03091740. doi : 10.1016/j.meatsci.2004.07.001. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0309174004001792>.
- [57] D. Gášková, K. Sigler, B. Janderová, and J. Plášek. Effect of high-voltage electric pulses on yeast cells : factors influencing the killing efficiency. 39(2) :195–202. ISSN 03024598. doi : 10.1016/0302-4598(95)01892-1. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0302459895018921>.
- [58] U. Zimmermann, G. Pilwat, F. Beckers, and F. Riemann. Effects of external electrical fields on cell membranes. 3(1) :58–83. ISSN 03024598. doi : 10.1016/0302-4598(76)85007-6. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0302459876850076>.
- [59] J.H. C., F.J. M., M.R. R., J.S. W., H. H., and R.R. R. Effect of electric fields on the activity of polyphenol oxidases. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 12 : 391–400, 2013. ISSN 1665-2738. URL <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=62029966003>.

- [60] Kathiravan Krishnamurthy, Harpreet Kaur Khurana, Jun Soojin, Joseph Irudayaraj, and Ali Demirci. Infrared Heating in Food Processing : An Overview. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 7(1) :2–13, January 2008. ISSN 1541-4337, 1541-4337. doi : 10.1111/j.1541-4337.2007.00024.x. URL <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1541-4337.2007.00024.x>.
- [61] Mohamed S., Khaled F., Ahmed H., and Faqir M. Microwave Applications in Thermal Food Processing. In Wenbin Cao, editor, *The Development and Application of Microwave Heating*. InTech, November 2012. ISBN 978-953-51-0835-1. doi : 10.5772/48716. URL <http://www.intechopen.com/books/the-development-and-application-of-microwave-heating/microwave-applications-in-thermal-food-processing>.
- [62] Zamantha Escobedo-Avellaneda, Mirian Pateiro Moure, Nattaporn Chotyakul, J. Antonio Torres, Jorge Welte-Chanes, and Concepción Pérez Lamela. Benefits and limitations of food processing by high-pressure technologies : effects on functional compounds and abiotic contaminants Beneficios y limitaciones del procesamiento de alimentos por tecnologías de alta presión : efectos en componentes funcionales y contaminantes abióticos. *CyTA - Journal of Food*, 9(4) :351–364, December 2011. ISSN 1947-6337, 1947-6345. doi : 10.1080/19476337.2011.616959. URL <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19476337.2011.616959>.
- [63] JG Laframboise. Theory of spherical and cylindrical langmuir probes in a collisionless, maxwellian plasma at rest. URL <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/634596.pdf>.
- [64] Peter M. Martin. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings : Science, Applications and Technology*. William Andrew, 3 edition. ISBN 978-0-8155-2031-3.
- [65] M.B. Hopkins. Langmuir probe measurements in the gaseous electronics conference rf reference cell. 100(4) :415. ISSN 1044677X. doi : 10.6028/jres.100.031. URL <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/100/4/j14hop.pdf>.
- [66] Francis F. Chen. Langmuir probe diagnostics. URL <http://www.seas.ucla.edu/~ffchen/Publs/Chen210R.pdf>.
- [67] M. J. Druyvesteyn and F. M. Penning. The mechanism of electrical discharges in gases of low pressure. 12(2) :87–174. ISSN 0034-6861. doi : 10.1103/RevModPhys.12.87. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.12.87>.
- [68] Ming Li, Steve K Dew, and M J Brett. Effects of electron distribution functions on the floating potential of particles in the plasma : thin plasma sheaths. 32 (16) :2056–2059. ISSN 0022-3727, 1361-6463. doi : 10.1088/0022-3727/32/16/

314. URL <http://stacks.iop.org/0022-3727/32/i=16/a=314?key=crossref.d4d2d78534af77808eeb938bd95e0345>.
- [69] H. M. Mott-Smith and Irving Langmuir. The theory of collectors in gaseous discharges. 28(4) :727–763. ISSN 0031-899X. doi : 10.1103/PhysRev.28.727. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.28.727>.
- [70] V. A. Godyak, R. B. Piejak, and B. M. Alexandrovich. Probe diagnostics of non-maxwellian plasmas. 73(8) :3657–3663, . ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.352924. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.352924>.
- [71] *Plasma Kinetics in Electrical Discharge in Mixture of Air, Water and Ethanol Vapors for Hydrogen Enriched Syngas Production*. URL <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0807/0807.0165.pdf>.
- [72] Henry Draper. On a Reflecting Telescope for Celestial Photography. 2 :63–64, 1860.
- [73] John A Thornton. Substrate heating in cylindrical magnetron sputtering sources. 54(1) :23–31. ISSN 00406090. doi : 10.1016/0040-6090(78)90273-0. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040609078902730>.
- [74] H. R. Maurer, M. Hannemann, R. Basner, and H. Kersten. Measurement of plasma-surface energy fluxes in an argon rf-discharge by means of calorimetric probes and fluorescent microparticles. 17(11) :113707. ISSN 1070-664X, 1089-7674. doi : 10.1063/1.3484876. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3484876>.
- [75] Horst Maurer. Micro-particles as thermal probes in a low-pressure rf-discharge. URL https://macau.uni-kiel.de/receive/dissertation_diss_00005759.
- [76] Marc Stahl, Thomas Trottenberg, and Holger Kersten. A calorimetric probe for plasma diagnostics. 81(2) :023504. ISSN 0034-6748, 1089-7623. doi : 10.1063/1.3276707. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3276707>.
- [77] G. Makrinich and A. Fruchtmann. Heat flux measurements and plasma composition. *Journal of Applied Physics*, 100(9) :093302, November 2006. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.2358317. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2358317>.
- [78] H. Kersten, H. Deutsch, H. Steffen, G.M.W. Kroesen, and R. Hippler. The energy balance at substrate surfaces during plasma processing. *Vacuum*, 63(3) :385–431, August 2001. ISSN 0042207X. doi : 10.1016/S0042-207X(01)00350-5. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0042207X01003505>.

- [79] R Piejak, V Godyak, B Alexandrovich, and N Tishchenko. Surface temperature and thermal balance of probes immersed in high density plasma. *Plasma Sources Science and Technology*, 7(4) :590–598, November 1998. ISSN 0963-0252, 1361-6595. doi : 10.1088/0963-0252/7/4/016. URL <http://stacks.iop.org/0963-0252/7/i=4/a=016?key=crossref.11818468f36ef39a181f378a74669a60>.
- [80] H. Steffen, H. Kersten, and H. Wulff. Investigation of the energy transfer to the substrate during titanium deposition in a hollow cathode arc. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 12(5) :2780–2783, September 1994. ISSN 0734-2101, 1520-8559. doi : 10.1116/1.579104. URL <http://avs.scitation.org/doi/10.1116/1.579104>.
- [81] Pascal Chabert and Nicholas St J. Braithwaite. *Physics of radio-frequency plasmas*. Cambridge Univ. Press. ISBN 978-0-521-76300-4. OCLC : 837709247.
- [82] Michael A. Lieberman and Allan J. Lichtenberg. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing : Lieberman/Plasma 2e*. John Wiley & Sons, Inc. ISBN 978-0-471-72425-4 978-0-471-72001-0. doi : 10.1002/0471724254. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/0471724254>.
- [83] Eric F May, Michael R Moldover, Robert F Berg, and John J Hurly. Transport properties of argon at zero density from viscosity-ratio measurements. 43(3) :247–258. ISSN 0026-1394, 1681-7575. doi : 10.1088/0026-1394/43/3/007. URL <http://stacks.iop.org/0026-1394/43/i=3/a=007?key=crossref.4fd6bbba7fac25d5cbf06f8b99270af7>.
- [84] A Sola, M D Calzada, and A Gamero. On the use of the line-to-continuum intensity ratio for determining the electron temperature in a high-pressure argon surface-microwave discharge. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 28(6) : 1099–1110, June 1995. ISSN 0022-3727, 1361-6463. doi : 10.1088/0022-3727/28/6/012. URL <http://stacks.iop.org/0022-3727/28/i=6/a=012?key=crossref.765a2679c7a73188e62931b8309191c2>.
- [85] T. Hori, M. D. Bowden, K. Uchino, K. Muraoka, and M. Maeda. Measurements of electron temperature, electron density, and neutral density in a radio-frequency inductively coupled plasma. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 14(1) :144–151, January 1996. ISSN 0734-2101, 1520-8559. doi : 10.1116/1.579911. URL <http://avs.scitation.org/doi/10.1116/1.579911>.
- [86] W.L. Wiese. Spectroscopic diagnostics of low temperature plasmas : techniques and required data. 46(6) :831–841. ISSN 05848547. doi : 10.1016/0584-8547(91)80084-G. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/058485479180084G>.

- [87] F J Gordillo-Vázquez, M Camero, and C Gómez-Aleixandre. Spectroscopic measurements of the electron temperature in low pressure radiofrequency ar/h₂/c₂h₂ and ar/h₂/ch₄ plasmas used for the synthesis of nanocarbon structures. 15(1) :42–51. ISSN 0963-0252, 1361-6595. doi : 10.1088/0963-0252/15/1/007. URL <http://stacks.iop.org/0963-0252/15/i=1/a=007?key=crossref.ece2c1db6fd1ea441e008ad3a9d1964c>.
- [88] Niu Tian-Ye, Cao Jin-Xiang, Liu Lei, Liu Jin-Ying, Wang Yan, Wang Liang, and Lv You. A comparison among optical emission spectroscopic methods of determining electron temperature in low pressure argon plasmas. 16(9) :2757–2763. ISSN 1009-1963, 1741-4199. doi : 10.1088/1009-1963/16/9/043. URL <http://stacks.iop.org/1009-1963/16/i=9/a=043?key=crossref.4a5541497e3a8129ece2fa0e1e0f09a5>.
- [89] Takashi Fujimoto. Kinetics of ionization-recombination of a plasma and population density of excited ions. i. equilibrium plasma. 47(1) :265–272, . ISSN 0031-9015, 1347-4073. doi : 10.1143/JPSJ.47.265. URL <http://journals.jps.jp/doi/10.1143/JPSJ.47.265>.
- [90] NIST : Atomic spectra database lines form. URL https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.
- [91] Michel Moisan and Jacques Pelletier. *Physique des plasmas collisionnels : application aux décharges haute fréquence*. EDP sciences, . ISBN 978-2-7598-0285-2. URL <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=202459>. OCLC : 232303691.
- [92] V A Godyak, R B Piejak, and B M Alexandrovich. Electron energy distribution function measurements and plasma parameters in inductively coupled argon plasma. 11(4) :525–543, . ISSN 0963-0252. doi : 10.1088/0963-0252/11/4/320. URL <http://stacks.iop.org/0963-0252/11/i=4/a=320?key=crossref.a8168d151a959a3b9a590332d47c7ede>.
- [93] Yachun Zhang, Xiang He, Jianping Chen, Hongqing Chen, Li Chen, Hongchao Zhang, Xiaowu Ni, Jian Lu, and Zhonghua Shen. Experimental and numerical investigations of microwave return loss of aircraft inlets with low-pressure plasma. 25(3) :033508. ISSN 1070-664X, 1089-7674. doi : 10.1063/1.5027406. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.5027406>.
- [94] A. Brockhaus, D. Korzec, F. Werner, Y. Yuan, and J. Engemann. Characterization of a microwave plasma by in situ diagnostics. 74-75 :431–442. ISSN 02578972. doi : 10.1016/0257-8972(95)08217-4. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0257897295082174>.

- [95] Francesco Taccogna and Giorgio Dilecce. Non-equilibrium in low-temperature plasmas. 70(11). ISSN 1434-6060, 1434-6079. doi : 10.1140/epjd/e2016-70474-0. URL <http://link.springer.com/10.1140/epjd/e2016-70474-0>.
- [96] V. Yu. Fedotov, A. A. Ivanov, G. Guerrini, A. N. Vesselovzorov, and M. Bacal. On the electron energy distribution function in a hall-type thruster. 6(11) : 4360–4365. ISSN 1070-664X, 1089-7674. doi : 10.1063/1.873700. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.873700>.
- [97] A. I. Morozov and V. V. Savel'ev. Theory of the near-wall conductivity. 27 (7) :570–575. ISSN 1063-780X, 1562-6938. doi : 10.1134/1.1385435. URL <http://link.springer.com/10.1134/1.1385435>.
- [98] V. A. Godyak and R. B. Piejak. Abnormally low electron energy and heating-mode transition in a low-pressure argon rf discharge at 13.56 MHz. 65(8) :996–999. ISSN 0031-9007. doi : 10.1103/PhysRevLett.65.996. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.65.996>.
- [99] H. Sugai, I. Ghanashev, and K. Mizuno. Transition of electron heating mode in a planar microwave discharge at low pressures. 77(22) :3523–3525, . ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi : 10.1063/1.1329322. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1329322>.
- [100] Daniel Lundin, Marc Stahl, Holger Kersten, and Ulf Helmersson. Energy flux measurements in high power impulse magnetron sputtering. 42(18) : 185202. ISSN 0022-3727, 1361-6463. doi : 10.1088/0022-3727/42/18/185202. URL <http://stacks.iop.org/0022-3727/42/i=18/a=185202?key=crossref.4e6670c1f8e9c92c0e67ecc6b7b4a8ba>.
- [101] Horst R. Maurer. Micro-particles as thermal probes in a low-pressure rf-discharge. URL <https://www.youscribe.com/catalogue/documents/savoirs/micro-particles-as-thermal-probes-in-a-low-pressure-rf-discharge-1428024>.
- [102] A. C. Fozza, A. Kruse, A. Holländer, A. Ricard, and M. R. Wertheimer. Vacuum ultraviolet to visible emission of some pure gases and their mixtures used for plasma processing. 16(1) :72–77. ISSN 0734-2101, 1520-8559. doi : 10.1116/1.581014. URL <http://avs.scitation.org/doi/10.1116/1.581014>.
- [103] A. I Shchedrin, A. V Levko, V. Ya Chernyak, V V Yukhymenko, S V Olszewski, V V Naumov, V P Demchina, I V Prysiazhnevych, and V S Kudryavtsev. Plasma kinetics in electrical discharge in mixture of air, water and ethanol vapors for hydrogen enriched syngas production. URL <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0807/0807.0165.pdf>.

- [104] Josef B. Simeonsson and Andrzej W. Miziolek. Time-resolved emission studies of ArF-laser-produced microplasmas. 32(6) :939. ISSN 0003-6935, 1539-4522. doi : 10.1364/AO.32.000939. URL <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ao-32-6-939>.
- [105] Ali Farah Sougheh. Spectroscopie optique d'émission et spectroscopie laser pour le diagnostic des plasmas induits par laser. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01371913/document>.
- [106] N.U. Rehman, Z. Anjum, A. Masood, M. Farooq, I. Ahmad, and M. Zakaullah. Metrology of non-thermal capacitively coupled n₂-ar mixture plasma. 296 :72–78. ISSN 00304018. doi : 10.1016/j.optcom.2013.01.004. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0030401813000291>.
- [107] Kirill E. Evdokimov, Maxim E. Konischev, Vladimir F. Pichugin, and Z. Sun. Study of argon ions density and electron temperature and density in magnetron plasma by optical emission spectroscopy and collisional-radiative model. 3(2) :187–193. ISSN 24056537. doi : 10.1016/j.refit.2017.04.002. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2405653716302573>.
- [108] T. H. Chung, Hae Ra Kang, and Min Keun Bae. Optical emission diagnostics with electric probe measurements of inductively coupled ar/o₂/ar-o₂ plasmas. 19(11) :113502. ISSN 1070-664X, 1089-7674. doi : 10.1063/1.4765357. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4765357>.
- [109] V.A. Godyak. Nonequilibrium EEDF in gas discharge plasmas. 34(3) :755–766. ISSN 0093-3813. doi : 10.1109/TPS.2006.875847. URL <http://ieeexplore.ieee.org/document/1643303/>.
- [110] A.V. Phelps. The diffusion of charged particles in collisional plasmas : Free and ambipolar diffusion at low and moderate pressures. 95(4) :407. ISSN 1044-677X. doi : 10.6028/jres.095.035. URL https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/095/jresv95n4p407_A1b.pdf.
- [111] S. Béchu, A. Soum-Glaude, A. Bès, A. Lacoste, P. Svarnas, S. Aleiferis, A. A. Ivanov, and M. Bacal. Multi-dipolar microwave plasmas and their application to negative ion production. 20(10) :101601, . ISSN 1070-664X, 1089-7674. doi : 10.1063/1.4823466. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4823466>.
- [112] Sanghamitro Chatterjee, Sudeep Bhattacharjee, Christine Charles, and Rod Boswell. Electron energy probability function and l-p similarity in low pressure inductively coupled bounded plasma. 3. ISSN 2296-424X. doi : 10.3389/fphy.2015.00007. URL <http://journal.frontiersin.org/Article/10.3389/fphy.2015.00007/abstract>.

- [113] H Sugai, I Ghanashev, M Hosokawa, K Mizuno, K Nakamura, H Toyoda, and K Yamauchi. Electron energy distribution functions and the influence on fluorocarbon plasma chemistry. 10(2) :378–385, . ISSN 0963-0252, 1361-6595. doi : 10.1088/0963-0252/10/2/327. URL <http://stacks.iop.org/0963-0252/10/i=2/a=327?key=crossref.280e3e43d460b48eb51d75b0d418286f>.
- [114] N. Oudini, J.-L. Raimbault, P. Chabert, A. Meige, and A. Aanesland. Particle-in-cell simulation of an electronegative plasma under direct current bias studied in a large range of electronegativity. 20(4) :043501, . ISSN 1070-664X, 1089-7674. doi : 10.1063/1.4798501. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4798501>.
- [115] A Aanesland, J Bredin, and P Chabert. A review on ion-ion plasmas created in weakly magnetized electronegative plasmas. 23(4) : 044003. ISSN 0963-0252, 1361-6595. doi : 10.1088/0963-0252/23/4/044003. URL <http://stacks.iop.org/0963-0252/23/i=4/a=044003?key=crossref.04519718d9037c1fca95cfbb03526bf7>.
- [116] Su-Hyun Kim and Robert L. Merlino. Electron attachment to c_7f_{14} and SF_6 in a thermally ionized potassium plasma. 76(3). ISSN 1539-3755, 1550-2376. doi : 10.1103/PhysRevE.76.035401. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.76.035401>.
- [117] Gregory A Hebner, Ion C Abraham, and Joseph R Woodworth. Characterization of SF₆/argon plasmas for microelectronics applications. URL <http://www.osti.gov/servlets/purl/793326/>.
- [118] N. Oudini, L. Garrigues, A. Meige, J.-L. Raimbault, P. Chabert, and A. Aanesland. Time dependent behaviors of ion-ion plasmas exposed to various voltage waveforms in the kilohertz to megahertz frequency range. 19(10) :103501, . ISSN 1070-664X, 1089-7674. doi : 10.1063/1.4762855. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4762855>.
- [119] L. E. Kline. Electron and chemical kinetics in the low-pressure RF discharge etching of silicon in SF₆. 14(2) :145–155. ISSN 0093-3813, 1939-9375. doi : 10.1109/TPS.1986.4316517. URL <http://ieeexplore.ieee.org/document/4316517/>.
- [120] P Chabert, T E Sheridan, R W Boswell, and J Perrin. Electrostatic probe measurement of the negative ion fraction in an SF₆ helicon discharge. 8 (4) :561–566. ISSN 0963-0252, 1361-6595. doi : 10.1088/0963-0252/8/4/306. URL <http://stacks.iop.org/0963-0252/8/i=4/a=306?key=crossref.57ab5980caddf14696db08de1e42b042>.
- [121] S. Béchu, A. Soum-Glaude, A. Bès, A. Lacoste, P. Svarnas, S. Aleiferis, A. A. Ivanov, and M. Bacal. Multi-dipolar microwave plasmas and their application

- to negative ion production. 20(10) :101601, . ISSN 1070-664X, 1089-7674. doi : 10.1063/1.4823466. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4823466>.
- [122] Min-Hyong Lee, Hyo-Chang Lee, and Chin-Wook Chung. Effect of adding small amount of inductive fields to o_2 , ar/o_2 capacitively coupled plasmas. 111(9) : 093301. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.4705362. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4705362>.
- [123] J T Gudmundsson and E G Thorsteinsson. Oxygen discharges diluted with argon : dissociation processes. 16(2) :399–412. ISSN 0963-0252, 1361-6595. doi : 10.1088/0963-0252/16/2/025. URL <http://stacks.iop.org/0963-0252/16/i=2/a=025?key=crossref.6a20a646b0a6f8f877167084776339f9>.
- [124] J T Gudmundsson, Takashi Kimura, and M A Lieberman. Experimental studies of o_2 / ar plasma in a planar inductive discharge. 8(1) :22–30. ISSN 0963-0252, 1361-6595. doi : 10.1088/0963-0252/8/1/003. URL <http://stacks.iop.org/0963-0252/8/i=1/a=003?key=crossref.47514f9adf2b7c80d343b6ddf2104a36>.
- [125] Ikjin Choi, ChinWook Chung, and Se Youn Moon. Electron density and electron temperature measurement in a bi-maxwellian electron distribution using a derivative method of langmuir probes. 20(8) :083508. ISSN 1070-664X, 1089-7674. doi : 10.1063/1.4818609. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4818609>.
- [126] H. Kersten, E. Stoffels, W. W. Stoffels, M. Otte, C. Csambal, H. Deutsch, and R. Hippler. Energy influx from an rf plasma to a substrate during plasma processing. 87(8) :3637–3645. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.372393. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.372393>.
- [127] E. Stoffels, W. W. Stoffels, D. Vender, M. Haverlag, G. M. W. Kroesen, and F. J. de Hoog. Negative ions in low pressure discharges. 35(4) :331–357. ISSN 08631042, 15213986. doi : 10.1002/ctpp.2150350404. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/ctpp.2150350404>.
- [128] B P Lavrov, N Lang, A V Pipa, and J Röpcke. On determination of the degree of dissociation of hydrogen in non-equilibrium plasmas by means of emission spectroscopy : II. experimental verification. 15(1) :147–155. ISSN 0963-0252, 1361-6595. doi : 10.1088/0963-0252/15/1/021. URL <http://stacks.iop.org/0963-0252/15/i=1/a=021?key=crossref.13b802b876967f4cf23c69ce0d6f24c1>.
- [129] Cheng-Che Hsu, Mark A Nierode, John W Coburn, and David B Graves. Comparison of model and experiment for ar , ar/o_2 and ar/o_2 / cl_2 inductively coupled plasmas. 39(15) :3272–3284. ISSN 0022-3727, 1361-6463. doi : 10.1088/0022-3727/39/15/009. URL <http://stacks.iop.org/0022-3727/39/i=15/a=009?key=crossref.9ac49bcb651e35a6ff6a575031e5f236>.

- [130] Kinga Kutasi, Vasco Guerra, and Paulo Sá. Theoretical insight into ar-o₂ surface-wave microwave discharges. 43(17) :175201. ISSN 0022-3727, 1361-6463. doi : 10.1088/0022-3727/43/17/175201. URL <http://stacks.iop.org/0022-3727/43/i=17/a=175201?key=crossref.ad1efaa096b8aff3cb3472f6143fec10>.
- [131] Yu. A. Lebedev and M. V. Mokeev. Gas temperature in the plasma of a low-pressure electrode microwave discharge in hydrogen. 29(3) :226–230. ISSN 1063-780X, 1562-6938. doi : 10.1134/1.1561117. URL <http://link.springer.com/10.1134/1.1561117>.
- [132] Ivo Krásný, Ivana Kupská, and Lubomír Lapčík. Effect of glow-discharge air plasma treatment on wettability of synthetic polymers. 02(3) :142–148. ISSN 2161-4881, 2161-489X. doi : 10.4236/jsemat.2012.23023. URL <http://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/jsemat.2012.23023>.
- [133] Phuong Viet Pham. Cleaning of graphene surfaces by low-pressure air plasma. 5(5) :172395. ISSN 2054-5703. doi : 10.1098/rsos.172395. URL <http://rsos.royalsocietypublishing.org/lookup/doi/10.1098/rsos.172395>.
- [134] V. A. Lisovskiy and S. D. Yakovin. Experimental study of a low-pressure glow discharge in air in large-diameter discharge tubes : I. conditions for the normal regime of a glow discharge. 26(12) :1066–1075. ISSN 1063-780X, 1562-6938. doi : 10.1134/1.1331142. URL <http://link.springer.com/10.1134/1.1331142>.
- [135] S. Villeger, A. Ricard, and M. Sixou. Sterilization of dental bacteria in a n₂-o₂ microwaves post-discharge, at low pressure : influence of temperature. 26(3) :203–208. ISSN 1286-0042, 1286-0050. doi : 10.1051/epjap:2004034. URL <http://www.epjap.org/10.1051/epjap:2004034>.
- [136] M. Castillo, I. Méndez, A. M. Islyaikin, V. J. Herrero, and I. Tanarro. Low-pressure DC air plasmas. investigation of neutral and ion chemistry. 109(28) : 6255–6263. ISSN 1089-5639, 1520-5215. doi : 10.1021/jp051318m. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp051318m>.
- [137] François Rossi, Ondřej Kylián, and Marina Hasiwa. Decontamination of surfaces by low pressure plasma discharges. 3(6) :431–442. ISSN 1612-8850, 1612-8869. doi : 10.1002/ppap.200600011. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/ppap.200600011>.
- [138] Jichul Shin, Venkat Narayanaswamy, Laxminarayan L. Raja, and Noel T. Clemens. Characterization of a direct-current glow discharge plasma actuator in low-pressure supersonic flow. 45(7) :1596–1605. ISSN 0001-1452, 1533-385X. doi : 10.2514/1.27197. URL <http://arc.aiaa.org/doi/10.2514/1.27197>.

- [139] V Guerra and J Loureiro. Kinetic model of a low-pressure microwave discharge in o_2 - h_2 including the effects of o^- ions on the characteristics for plasma maintenance. 8(1) :110–124. ISSN 0963-0252, 1361-6595. doi : 10.1088/0963-0252/8/1/014. URL <http://stacks.iop.org/0963-0252/8/i=1/a=014?key=crossref.773c0878835a9c05e082453670fa2d23>.
- [140] V. Guerra, F.M. Dias, J. Loureiro, P. Araujo Sa, P. Supiot, C. Dupret, and T. Popov. Time-dependence of the electron energy distribution function in the nitrogen afterglow. 31(4) :542–552. ISSN 0093-3813. doi : 10.1109/TPS.2003.815485. URL <http://ieeexplore.ieee.org/document/1221827/>.
- [141] Donald Rapp and Paula Englander-Golden. Total cross sections for ionization and attachment in gases by electron impact. i. positive ionization. 43(5) :1464–1479. ISSN 0021-9606, 1089-7690. doi : 10.1063/1.1696957. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1696957>.
- [142] Hagelaar Gerjan. Bolzig+. URL <https://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr/>.
- [143] M Capitelli. *Plasma kinetics in atmospheric gases*. Springer. ISBN 978-3-642-08683-0. OCLC : 751579361.
- [144] Giuliano D’Ammando, Gianpiero Colonna, Mario Capitelli, and Annarita Laricchiuta. Superelastic collisions under low temperature plasma and afterglow conditions : A golden rule to estimate their quantitative effects. 22(3) :034501. ISSN 1070-664X, 1089-7674. doi : 10.1063/1.4913670. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4913670>.
- [145] N. A. Dyatko, I. V. Kochetov, and A. P. Napartovich. Electron temperature in nitrogen afterglow : Dependence of theoretical results on the adopted set of cross sections and on the type of molecular distribution over vibrational levels. 28(11) :965–971. ISSN 1063-780X, 1562-6938. doi : 10.1134/1.1520290. URL <http://link.springer.com/10.1134/1.1520290>.
- [146] C. Gorse, M. Cacciatore, M. Capitelli, S. De Benedictis, and G. Dilecce. Electron energy distribution functions under n_2 discharge and post-discharge conditions : A self-consistent approach. 119(1) :63–70. ISSN 03010104. doi : 10.1016/0301-0104(88)80006-5. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0301010488800065>.
- [147] S Boivin, X Glad, J P Bœuf, and L Stafford. Analysis of the high-energy electron population in surface-wave plasma columns in presence of collisionless resonant absorption. 27(9) :095011. ISSN 1361-6595. doi : 10.1088/1361-6595/aadb61. URL <http://stacks.iop.org/0963-0252/27/i=9/a=095011?key=crossref.5294af1cca339791ac2a0d77b8795c4f>.

- [148] A Durandet, Y Arnal, J Margot-Chaker, and M Moisan. Investigation of a plasma source sustained by an electromagnetic surface wave at 2.45 GHz under free-fall regime. 22(9) :1288–1299. ISSN 0022-3727, 1361-6463. doi : 10.1088/0022-3727/22/9/008. URL <http://stacks.iop.org/0022-3727/22/i=9/a=008?key=crossref.c9202befa1bb951d7fe7768c48bf0b24>.
- [149] O. Boudreault, S. Mattei, L. Stafford, J. Margot, M. Moisan, R. Khare, and V. M. Donnelly. Nonlocal effect of plasma resonances on the electron energy-distribution function in microwave plasma columns. 86(1). ISSN 1539-3755, 1550-2376. doi : 10.1103/PhysRevE.86.015402. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.86.015402>.
- [150] L. L. Alves, S. Letout, and C. Boisse-Laporte. Modeling of surface-wave discharges with cylindrical symmetry. 79(1). ISSN 1539-3755, 1550-2376. doi : 10.1103/PhysRevE.79.016403. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.79.016403>.
- [151] F. Paniccia, C. Gorse, J. Bretagne, and M. Capitelli. Electron energy distribution functions in molecular nitrogen : The role of superelastic electronic collisions in discharge and postdischarge conditions. 59(12) :4004–4006. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.337020. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.337020>.
- [152] M. Laroussi and F. Leipold. Evaluation of the roles of reactive species, heat, and UV radiation in the inactivation of bacterial cells by air plasmas at atmospheric pressure. 233(1) :81–86. ISSN 13873806. doi : 10.1016/j.ijms.2003.11.016. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138738060400003X>.
- [153] A. Qayyum, Shaista Zeb, Shujaat Ali, A. Waheed, and M. Zakaullah. Optical emission spectroscopy of abnormal glow region in nitrogen plasma. 25(5) :551–564. ISSN 0272-4324, 1572-8986. doi : 10.1007/s11090-005-4999-9. URL <http://link.springer.com/10.1007/s11090-005-4999-9>.
- [154] H Nassar, S Pellerin, K Musiol, O Martinie, N Pellerin, and J-M Cormier. N_2^+ / n_2 ratio and temperature measurements based on the first negative n_2^+ and second positive n_2 overlapped molecular emission spectra. 37(14) : 1904–1916. ISSN 0022-3727, 1361-6463. doi : 10.1088/0022-3727/37/14/005. URL <http://stacks.iop.org/0022-3727/37/i=14/a=005?key=crossref.c1153eb466ed8776088568d523aa1b8f>.
- [155] Andriy Kuklya, Carsten Engelhard, Klaus Kerpen, and Ursula Telgheder. Spectroscopic characterization of a low-temperature plasma ambient ionization probe operated with helium/nitrogen plasma gas mixtures. 31(8) :1574–1581. ISSN

- 0267-9477, 1364-5544. doi : 10.1039/C6JA00148C. URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6JA00148C>.
- [156] Alexander A. Fridman. *Plasma chemistry*. Cambridge University Press, first paperback edition edition. ISBN 978-1-107-68493-5 978-0-521-84735-3.
- [157] Peter Bruggeman and Daan C Schram. On OH production in water containing atmospheric pressure plasmas. 19(4) :045025. ISSN 0963-0252, 1361-6595. doi : 10.1088/0963-0252/19/4/045025. URL <http://stacks.iop.org/0963-0252/19/i=4/a=045025?key=crossref.ba0ff4c23aee1d10a4843227487591da>.
- [158] D.L. Baulch, C.J. Cobos, R.A. Cox, P. Frank, G. Hayman, Th. Just, J.A. Kerr, T. Murrells, M.J. Pilling, J. Troe, R.W. Walker, and J. Warnatz. Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling : Supplement 1. 98 (1) :59–79. ISSN 00102180. doi : 10.1016/0010-2180(94)90198-8. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0010218094901988>.
- [159] John T.Herron and David S. Green. Chemical kinetics database and predictive schemes for nonthermal humid air plasma chemistry. part II. neutral species reactions. pages 459–481. ISSN 1572-8986. URL <https://doi.org/10.1023/A:1011082611822>.
- [160] Fernando Mendoza, Petr Dejmek, and José M. Aguilera. Calibrated color measurements of agricultural foods using image analysis. *Postharvest Biology and Technology*, 41(3) :285–295, September 2006. ISSN 09255214. doi : 10.1016/j.postharvbio.2006.04.004. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925521406001116>.
- [161] Asim Kumar Roy Choudhury. *Principles of colour appearance and measurement*. Number number 159, 160 in Woodhead Publishing series in textiles. Woodhead Publishing Limited in association with The Textile Institute, Sawston, Cambridge, UK, 2014. ISBN 978-0-85709-229-8 978-1-78242-367-6. OCLC : ocn893041485.
- [162] Natalia Ulbin-Figlewicz, Andrzej Jarmoluk, and Krzysztof Marycz. Antimicrobial activity of low-pressure plasma treatment against selected foodborne bacteria and meat microbiota. *Annals of Microbiology*, 65(3) :1537–1546, September 2015. ISSN 1590-4261, 1869-2044. doi : 10.1007/s13213-014-0992-y. URL <http://link.springer.com/10.1007/s13213-014-0992-y>.
- [163] Sandrine Villeger, Jean Philippe Sarrette, and André Ricard. Synergy Between N and O Atom Action and Substrate Surface Temperature in a Sterilization Process Using a Flowing N₂-O₂ Microwave Post Discharge. *Plasma Processes and Polymers*, 2(9) :709–714, November 2005. ISSN 1612-8850, 1612-8869. doi : 10.1002/ppap.200500040. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/ppap.200500040>.

- [164] Meral Selcuk, Lutfi Oksuz, and Pervin Basaran. Decontamination of grains and legumes infected with *Aspergillus* spp. and *Penicillium* spp. by cold plasma treatment. *Bioresource Technology*, 99(11) :5104–5109, July 2008. ISSN 09608524. doi : 10.1016/j.biortech.2007.09.076. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852407007894>.
- [165] J.P. Blakeman and C.H. Dickinson. The effect of ultraviolet and visible light on infection of host leaf tissue by four species of *Ascochyta*. *Transactions of the British Mycological Society*, 50(3) :385–396, September 1967. ISSN 00071536. doi : 10.1016/S0007-1536(67)80007-X. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000715366780007X>.
- [166] N.A. Logan. Bacillus and relatives in foodborne illness : Bacillus in foodborne illness. *Journal of Applied Microbiology*, 112(3) :417–429, March 2012. ISSN 13645072. doi : 10.1111/j.1365-2672.2011.05204.x. URL <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-2672.2011.05204.x>.
- [167] Rachel A. Miller, David J. Kent, Matthew J. Watterson, Kathryn J. Boor, Nicole H. Martin, and Martin Wiedmann. Spore populations among bulk tank raw milk and dairy powders are significantly different. *Journal of Dairy Science*, 98(12) : 8492–8504, December 2015. ISSN 00220302. doi : 10.3168/jds.2015-9943. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022030215007511>.
- [168] Muhamad Lebai Juri, Hitoshi Ito, Hiroshi Watanabe, and Naoyuki Tamura. Distribution of Microorganisms in Spices and Their Decontamination by Gamma-irradiation. *Agricultural and Biological Chemistry*, 50(2) :347–355, February 1986. ISSN 0002-1369. doi : 10.1080/00021369.1986.10867397. URL <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00021369.1986.10867397>.
- [169] Usha Seshachala and Padmavathi Tallapragada. Phosphate Solubilizers from the Rhizosphere of *Piper nigrum* L. in Karnataka, India. *Chilean journal of agricultural research*, 72(3) :397–403, September 2012. ISSN 0718-5839. doi : 10.4067/S0718-58392012000300014. URL http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-58392012000300014&lng=en&nrm=iso&tlng=en.
- [170] S.J.C.M. Oomes, A.C.M. van Zuijlen, J.O. Hehenkamp, H. Witsenboer, J.M.B.M. van der Vossen, and S. Brul. The characterisation of *Bacillus* spores occurring in the manufacturing of (low acid) canned products. *International Journal of Food Microbiology*, 120(1-2) :85–94, November 2007. ISSN 01681605. doi : 10.1016/j.ijfoodmicro.2007.06.013. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168160507003108>.
- [171] Bomi Gweon, D.B. Kim, S.Y. Moon, and W. Choe. *Escherichia coli* deactivation study controlling the atmospheric pressure plasma discharge conditions.

- Current Applied Physics*, 9(3) :625–628, May 2009. ISSN 15671739. doi : 10.1016/j.cap.2008.06.001. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1567173908001132>.
- [172] Maciej Grabowski and Agnieszka Strzelczak. Low Pressure Cold Plasma as an Alternative Method for Black Pepper Sterilization. *Journal of Life Sciences*, 8 :631–939, 2014. doi : 10.17265/1934-7391/2014.12.002. URL <https://www.semanticscholar.org/paper/Low-Pressure-Cold-Plasma-as-an-Alternative-Method-Grabowski-Strzelczak/1c87c65ce95f45fdb10301a5b5507000426312be>.
- [173] Christian Hertwig, Kai Reineke, Jörg Ehlbeck, Dietrich Knorr, and Oliver Schlüter. Decontamination of whole black pepper using different cold atmospheric pressure plasma applications. *Food Control*, 55 :221–229, September 2015. ISSN 09567135. doi : 10.1016/j.foodcont.2015.03.003. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956713515001462>.
- [174] M.J. Leggett, G. McDonnell, S.P. Denyer, P. Setlow, and J.-Y. Maillard. Bacterial spore structures and their protective role in biocide resistance : Spore structure and biocide resistance. *Journal of Applied Microbiology*, 113(3) :485–498, September 2012. ISSN 13645072. doi : 10.1111/j.1365-2672.2012.05336.x. URL <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-2672.2012.05336.x>.
- [175] Barbara Setlow, Peter Setlow, Elizabeth Melly, and Peter C. Genest. Killing of spores of *Bacillus subtilis* by peroxydinitrite appears to be caused by membrane damage. *Microbiology*, 148(1) :307–314, January 2002. ISSN 1350-0872, 1465-2080. doi : 10.1099/00221287-148-1-307. URL <http://mic.microbiologyresearch.org/content/journal/micro/10.1099/00221287-148-1-307>.
- [176] P Setlow. Mechanisms for the Prevention of Damage to DNA in Spores of *Bacillus* Species. *Annual Review of Microbiology*, 49(1) :29–54, October 1995. ISSN 0066-4227, 1545-3251. doi : 10.1146/annurev.mi.49.100195.000333. URL <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.mi.49.100195.000333>.
- [177] J. E. Donnellan and R. B. Setlow. Thymine Photoproducts but not Thymine Dimers Found in Ultraviolet-Irradiated Bacterial Spores. *Science*, 149(3681) : 308–310, July 1965. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.149.3681.308. URL <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.149.3681.308>.
- [178] P. Setlow. Resistance of spores of *Bacillus* species to ultraviolet light. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 38(2-3) :97–104, 2001. ISSN 0893-6692.
- [179] W. L. Nicholson and B. Galeano. UV Resistance of *Bacillus anthracis* Spores Revisited : Validation of *Bacillus subtilis* Spores as UV Surrogates for Spores of

- B. anthracis Sterne. *Applied and Environmental Microbiology*, 69(2) :1327–1330, February 2003. ISSN 0099-2240. doi : 10.1128/AEM.69.2.1327-1330.2003. URL <http://aem.asm.org/cgi/doi/10.1128/AEM.69.2.1327-1330.2003>.
- [180] Hadas Mamane-Gravetz, Karl G. Linden, Alexander Cabaj, and Regina Sommer. Spectral Sensitivity of *Bacillus subtilis* Spores and *MS2 Coliphage* for Validation Testing of Ultraviolet Reactors for Water Disinfection. *Environmental Science & Technology*, 39(20) :7845–7852, October 2005. ISSN 0013-936X, 1520-5851. doi : 10.1021/es048446t. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es048446t>.
- [181] Oluf Hoyer. The Status of UV Technology in Europe : Development of UV Disinfection - Historic Background, 2000. URL https://www.iuvanews.com/stories/pdf/archives/020101HoyerArticle_2000.pdf.
- [182] P. Setlow. Spores of *Bacillus subtilis* : their resistance to and killing by radiation, heat and chemicals. *Journal of Applied Microbiology*, 101(3) :514–525, September 2006. ISSN 1364-5072, 1365-2672. doi : 10.1111/j.1365-2672.2005.02736.x. URL <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-2672.2005.02736.x>.
- [183] D.E. Cortezzo and P. Setlow. Analysis of factors that influence the sensitivity of spores of *Bacillus subtilis* to DNA damaging chemicals. *Journal of Applied Microbiology*, 98(3) :606–617, March 2005. ISSN 1364-5072, 1365-2672. doi : 10.1111/j.1365-2672.2004.02495.x. URL <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-2672.2004.02495.x>.
- [184] O. Cerf. A REVIEW Tailing of Survival Curves of Bacterial Spores. *Journal of Applied Bacteriology*, 42(1) :1–19, February 1977. ISSN 00218847. doi : 10.1111/j.1365-2672.1977.tb00665.x. URL <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-2672.1977.tb00665.x>.
- [185] G. Abraham, E. Debray, Y. Candau, and G. Piar. Mathematical Model of Thermal Destruction of *Bacillus stearothermophilus* Spores. *Applied and Environmental Microbiology*, 56(10) :3073–3080, October 1990. ISSN 0099-2240.
- [186] Michel Moisan, Karim Boudam, Denis Carignan, Danielle Kéroack, Pierre Levif, Jean Barbeau, Jacynthe Séguin, Kinga Kutasi, Benaïssa Elmoualij, Olivier Thellin, and Willy Zorzi. Sterilization/disinfection of medical devices using plasma : the flowing afterglow of the reduced-pressure $N_2 - O_2$ discharge as the inactivating medium. *The European Physical Journal Applied Physics*, 63(1) :10001, July 2013. ISSN 1286-0042, 1286-0050. doi : 10.1051/epjap/2013120510. URL <http://www.epjap.org/10.1051/epjap/2013120510>.
- [187] M Moisan, J Barbeau, S Moreau, J Pelletier, M Tabrizian, and L'H Yahia. Low-temperature sterilization using gas plasmas : a review of the experiments and an ana-

- lysis of the inactivation mechanisms. *International Journal of Pharmaceutics*, 226 (1-2) :1–21, September 2001. ISSN 03785173. doi : 10.1016/S0378-5173(01)00752-9. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378517301007529>.
- [188] Catherine K. Waje, Hyun-Ku Kim, Kyong-Su Kim, Setsuko Todoriki, and Joong-Ho Kwon. Physicochemical and Microbiological Qualities of Steamed and Irradiated Ground Black Pepper (*Piper nigrum* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(12) :4592–4596, June 2008. ISSN 0021-8561, 1520-5118. doi : 10.1021/jf8002015. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf8002015>.
- [189] P.N. Ravindran and J.A. Kallapurackal. Black pepper. In *Handbook of Herbs and Spices*, pages 86–115. Elsevier, 2012. ISBN 978-0-85709-039-3. doi : 10.1533/9780857095671.86. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780857090393500062>.
- [190] Satoshi Kawachi, Yoshihisa Suzuki, Yasuhiro Uosaki, and Katsuhiko Tamura. Microbial Reduction and Quality Changes in Powdered White and Black Pepper by Treatment with Compressed Oxygen or Carbon Dioxide Gas. *Food Science and Technology Research*, 21(1) :51–57, 2015. ISSN 1344-6606, 1881-3984. doi : 10.3136/fstr.21.51. URL https://www.jstage.jst.go.jp/article/fstr/21/1/21_51/_article.