Étude de l'utilisation d'une torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique pour l'inactivation de bactéries

Laura Renoux

▶ **To cite this version:**

Laura Renoux. Étude de l'utilisation d'une torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique pour l'inactivation de bactéries. Matériaux. Université de Limoges, 2022. Français. NNT : 2022LIMO0111 . tel-03943470

HAL Id: tel-03943470
https://theses.hal.science/tel-03943470

Submitted on 17 Jan 2023

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.

Thèse de doctorat

Université de Limoges
ED 653 - Sciences et Ingénierie
IRCER

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges
Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par
Laura Renoux

Le 8 décembre 2022

Étude de l'utilisation d'une torche plasma micro-ondes à la pression atmosphérique pour l'inactivation de bactéries

Thèse dirigée par **Christelle Dublanche-Tixier**
Co-encadrée par **Christophe Chazelas** et **Pascal Tristant**

JURY :

Rapporteurs
Stéphanie Roualdes, Maître de conférences, Université de Montpellier, IEM, (Montpellier)
Éric Robert, Directeur de Recherche, CNRS, GREMI, (Orléans)

Examinateurs
Claire Tendero, Maître de conférences, ENSIACET, CIRIMAT, (Toulouse)
Vincent Rat, Directeur de Recherche, CNRS, IRCER (Limoges)
Christelle Dublanche-Tixier, Professeur, Université de Limoges, IRCER (Limoges)
Christophe Chazelas, Professeur, Université de Limoges, IRCER (Limoges)

Invités
Corinne Maftah, Assistante ingénieur, Université de Limoges, E$_2$Lim, (Limoges)
Pascal Tristant, Professeur, Université de Limoges, IRCER, (Limoges)

Licence CC BY-NC-ND 3.0

À mon grand-père,

Ta Trez.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Tout est possible à qui rêve, ose, travaille et n'abandonne jamais
Xavier Dolan

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER, UMR CNRS 7315) à Limoges. Ils ont été financés par la région Nouvelle-Aquitaine dans le cadre du projet PMO#innovation en collaboration avec le laboratoire XLIM et Sanodev.

Je tiens à remercier dans un premier temps Monsieur Philippe Thomas, directeur de l'IRCER, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire pour ces trois années de thèse.

J'adresse ensuite mes remerciements à Monsieur Vincent Rat, Directeur de Recherche à l'IRCER, pour avoir accepté de présider le jury. Je remercie également Madame Stéphanie Roualdes, Maitre de conférences à l'Institut Européen des Membranes à Montpellier, et Monsieur Éric Robert, Directeur de Recherche au GREMI à Orléans, pour avoir accepté de rapporter ces travaux de thèse et pour leurs remarques pertinentes dans les rapports et pendant la soutenance. Je remercie enfin Madame Claire Tendero, Maitre de conférences au CIRIMAT à Toulouse, pour avoir examiné ces travaux.

Je profite de ce moment pour remercier tout particulièrement mes encadrants de thèse pour leur présence, leurs conseils avisés et pour m'avoir permis de travailler dans de bonnes conditions. Christelle, merci pour ta disponibilité constante et ta bienveillance à mon égard. Christophe, merci pour ta patiente concernant la spectro, j'ai beaucoup râlé mais également beaucoup appris. Merci de m'avoir accompagné en congrès que ce soit à Palaiseau ou à Lille (avec une préférence pour Lille tout de même !). Pascal, tout d'abord merci de la confiance que tu m'accordée pour ma mission d'enseignement et également merci pour tes conseils jusqu'à la dernière minute et dans le moindre détail. *A priori*, maintenant je fais plus attention aux règles de mise en forme. Merci à tous, quels que soient les problèmes rencontrés vous avez toujours su m'aider et je vous en suis très reconnaissante.

Un très grand merci aux personnes m'ayant aidé à mener à bien cette thèse :

Éloïse Hyvernaud, Patrice Duport et Yann Launay, pour votre aide concernant toutes les observations microscopiques,

Richard Mayet et Christophe Le Niniven, pour m'avoir aidé avec la DRX et pour m'avoir laissé occuper si longtemps l'appareil,

Patrice Valorge, pour avoir conçu un système de mesure de température et pour avoir accepté de changer les capteurs très rapidement à chaque fois que je les laissais un peu trop longtemps au contact du plasma,

Valérie Madrangeas et Dominique Cros, pour leurs expertises de physiciens,

Guillaume Babule et Baptiste Boisserie, pour avoir fait chaque pièce nécessaire au montage de la manip. Soyez tranquilles, vous ne tremblerez plus en me voyant rentrer avec un bulleur dans l'atelier,

Vincent Rat, pour avoir fait preuve d'une très grande patience lors de mes débuts en spectro et pour la prise en main du logiciel,

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Julien Fougeyrollas et Jonathan Emo du CITRA pour les observations au MEB (souvent quand j'arrivais en catastrophe !), et Thomas Crouzet et Guillaume Desbordes pour le temps passé en projet avec les étudiants,

Christophe Le Niniven, Porfirio, Gérard, Alexandre Johan, sans qui je n'aurais pas pu finir de monter cette nouvelle manip, et pour tous les services rendus pendant ces trois années,

Cassandra Granger, Paméla Bathias, Héléne Memy, et plus largement tout le service administratif, merci d'être toujours disponibles et de nous faciliter la vie !

Enfin, Corinne Maftah, celle qui a le plus œuvré pour ces travaux. Merci pour toutes les dilutions/étalements, merci d'avoir compté jusqu'à 300 un paquet de fois, merci de t'être autant impliquée dans ce travail alors que rien ne t'y obligeait et enfin merci d'avoir fait preuve de patience pour m'apprendre les bases de la microbiologie. Ce travail ne serait pas ce qu'il est sans toi, je t'en suis très reconnaissante et ce fut un véritable plaisir.

Je tiens à remercier chaque personne de la spécialité Matériaux de m'avoir accueillie et intégrée. Merci pour cette ambiance chaleureuse et bienveillante qui règne dans ce couloir et pendant les moments festifs.

Je remercie également la spécialité Eau et Environnement qui, à force de me voir passer dans les couloirs a été obligée de m'intégrer. Merci à Corinne, Geneviève, Virginie et Laura pour les pauses repas et les restos. J'en profite également pour remercier Patrick pour ton aide à mes débuts en microbio et ta bienveillance quand je te croisais dans les couloirs.

Merci à celle qui se partage entre les deux spécialités et qui est ma collègue de bureau lorsqu'elle est en matériaux. Laura, merci pour toutes nos discussions (plus ou moins intelligentes !), nos fous rires, les choix de tes travaux, tous les moments qui m'ont permis de décompresser. Tu vas retrouver ton identité, tu ne seras plus l'autre Laura (ou Laura la vieille) et les autres arrêteront de dire « Les Laura » en te voyant. Merci pour ces trois années, bon courage pour la suite et pour trouver une nouvelle collègue de bureau comme moi !

Cette période permet également de rencontrer beaucoup de personne également en thèse ou qui sont passées par là la plupart du temps. Merci d'avoir rendu ces années plus joyeuses par un café, un repas, un jeu de carte, un resto, une soirée ou encore un week-end : Laurène, Anissa, Mégane, Élise, Mickaël, Camille, Amélie, Hugo, Dylan, Arthur, Simon, Mariana, Lucas, Nicolas, Thibault, Quentin, Marie, Guillaume, Khalil, Olivier, Céline, … Amélie et Hugo merci pour tout ce que vous avez fait pour moi. Plus particulièrement, merci Laurène pour m'avoir toujours soutenue jusqu'au dernier jour où je t'appelais pour te poser des questions, pour m'avoir accompagné à quasi chaque déplacement, pour ta bienveillance à mon égard et pour toutes les sorties (et cocktails). Enfin, Anissa, merci d'avoir partagé mon bureau pendant quelques mois et pour tous les bons moments. À bientôt, j'en suis certaine.

J'en arrive à la vie personnelle, aux personnes qui me soutiennent de longue dates et qui me permettent de m'épanouir. Merci à celles et ceux qui sont venus me soutenir le jour j ou fêter ça par la suite. Merci aux copains de Bordeaux, Maëva, Raph et Axel d'avoir fait le déplacement pour fêter mon titre de docteur mais également mon anniversaire. Axel, bientôt ton tour champion et bon courage pour la dernière ligne droite. Merci à mes amies de longues dates, Emma et Fanny, d'avoir tout fait pour venir m'accompagner le grand jour.

Emma, merci pour ta présence depuis de nombreuses années (et oui un peu plus de 12 ans), pour t'être toujours rendue disponible lorsque je rentrais chez nous, pour ton soutient

Licence CC BY-NC-ND 3.0

constant et pour tous les souvenirs partagés. Félicitations pour tout ton travail et ta détermination depuis tes premières années de médecine, je suis fière de toi.

Fanny, mon Fanion, la route est longue depuis les TP d'ana à l'IUT (qui aurait pu croire qu'on en soit là aujourd'hui ?). Puis il y a eu la vie en coloc à Sherbrooke ponctuée de poutine, de kilos de glace de Coaticook (tu as vu je sais l'écrire mais toujours pas le dire), et de « Fanny j'ai eu zéééééro ». Merci pour tous les souvenirs au 4 coins de la France, au Canada, en Tunisie ou encore à Cuba. Merci d'être la personne que tu es, si bienveillante et d'un soutien sans faille envers moi. Je serai sans aucun doute présente lorsque tu deviendras Docteur à ton tour, l'aventure est longue mais elle en vaut la peine. Merci pour tout.

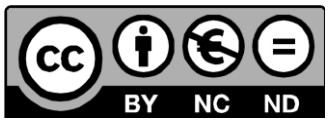
Enfin, merci aux personnes qui m'accompagnent depuis toujours, ma famille. Mes parents, mes grands-parents, mes oncles et tantes, merci à tous, pour votre présence et votre soutien du quotidien. Merci pour tout ce que vous m'avez transmis, sans vous je ne serais pas la personne que je suis aujourd'hui. Merci infiniment.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Droits d’auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :
« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »
disponible en ligne : *http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/*



Licence CC BY-NC-ND 3.0

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Table des matières

Introduction générale 25

Chapitre I. Synthèse bibliographique 29

I.1. Introduction 29

I.2. Inactivation des micro-organismes 30

I.2.1. Microorganismes et procédés de désinfection 30

I.2.1.1. Différents types de microorganismes 30

I.2.1.2. Définitions et procédés de désinfection 32

I.2.1.2.1. Définitions [15–17] 32

I.2.1.2.2. Procédés et agents chimiques 32

I.2.2. Les plasmas pour la désinfection 33

I.2.2.1. Sources plasma à pression atmosphérique 34

I.2.2.1.1. Basse fréquence 35

I.2.2.1.2. Radiofréquence 36

I.2.2.1.3. Micro-ondes 36

I.2.2.2. Notions d'équilibre thermodynamique des plasmas 39

I.2.2.3. Températures caractéristiques des plasmas 42

I.2.2.3.1. Température d'excitation 42

I.2.2.3.2. Température de gaz 43

I.2.2.4. Agents actifs des plasmas 44

I.2.2.4.1. Les radiations ultraviolettes 44

I.2.2.4.2. Les espèces réactives 45

I.2.2.5. Mécanismes des agents actifs sur les microorganismes 46

I.2.3. Bilan 47

I.3. Dépôts de TiO_2 pour la désinfection 48

I.3.1. Propriétés de TiO_2 48

I.3.2. TiO_2 pour la désinfection et la dépollution 49

I.3.3. Méthodes d'élaboration de TiO_2 51

I.3.3.1. Principe du dépôt chimique en phase vapeur 52

I.3.3.2. Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma 52

I.3.4. Croissance des couches minces de TiO_2 par PECVD 53

I.3.4.1. Précurseurs à base de titane 53

I.3.4.2. Microstructures des dépôts obtenus par AP PECVD 53

I.3.5. Influence des paramètres de dépôt sur la microstructure des couches minces de TiO_2 55

I.3.6. Détermination de la température du substrat 57

I.3.6.1. Mesure de la température du substrat 58

I.3.6.2. Estimation de la température de substrat par simulation 59

I.4. Caractéristiques physiques d'une décharge de TIA 60

I.4.1. Décharge de la TIA en général 60

I.4.2. Comportement de la décharge en présence de précurseur 62

I.4.3. Caractéristiques du plasma de la TIA étudiée à l'IRCER 63

I.5. Conclusion 65

Chapitre II. Méthodes expérimentales 69

II.1. Introduction 69

II.2. Le dispositif plasma : Torche à Injection Axiale 69

Licence CC BY-NC-ND 3.0

II.3. Diagnostic du plasma par Spectroscopie d'Émission Optique 70
II.3.1. Montage optique et monochromateur 70
II.3.2. Acquisition et traitement des données 72
II.3.3. Détermination de la température d'excitation et des densités d'espèces 73
II.3.4. Détermination de la température de gaz 75
II.3.4.1. Calibration du monochromateur 75
II.3.4.2. Ajustement mathématique avec le logiciel Specair 77
II.4. Détermination de la température de surface du substrat 78
II.5. Protocoles expérimentaux bactériologiques 79
II.5.1. Micro-organisme cible 79
II.5.2. Le milieu de culture 80
II.5.3. Les surfaces à traiter 80
II.5.4. Les expériences témoins 81
II.5.4.1. Détermination de la concentration initiale 81
II.5.4.2. Surfaces témoins 82
II.5.5. Exposition au plasma 82
II.5.5.1. Exposition statique 83
II.5.5.2. Exposition dynamique 83
II.5.6. Récupération des UFC 83
II.5.7. Dénombrement des colonies pour chaque échantillon 84
II.5.7.1. Gélose 84
II.5.7.2. Acier et TiO_2 84
II.5.7.3. Taux d'abattement 85
II.6. Élaboration et caractérisation des dépôts de TiO_2 85
II.6.1. Élaboration des couches de TiO_2 85
II.6.1.1. Précurseur de titane 85
II.6.1.2. Paramètres opératoires 87
II.6.2. Techniques de caractérisation 88
II.6.2.1. Analyse morphologie : MEB 88
II.6.2.2. Analyse structurale : diffraction des rayons X (DRX) 89
II.6.2.3. Propriétés photocatalytiques 89
II.7. Conclusion 90
Chapitre III. Analyse du plasma par spectroscopie d'émission optique et de ses effets thermiques associés 93
III.1. Introduction 93
III.2. Étude du plasma de la TIA par Spectroscopie d'Émission Optique 93
III.2.1. Identification des espèces d'un plasma d'argon 93
III.2.2. Influence de la hauteur du substrat 96
III.2.2.1. Température d'excitation 96
III.2.2.2. Température du gaz 100
III.2.2.3. Bilan 103
III.2.3. Influence de la nature du substrat 104
III.2.3.1. Température d'excitation 105
III.2.3.2. Température de gaz 106
III.2.3.3. Bilan 107
III.2.4. Influence du TTIP 107
III.2.4.1. Température d'excitation 109
III.2.4.2. Température du gaz 109

Licence CC BY-NC-ND 3.0

III.2.4.3. Bilan 112
III.2.5. Discussion sur la pertinence du choix du système moléculaire pour la détermination de T_{gaz} 112
III.2.6. Détermination du nombre de Reynolds 114
III.3. Température du substrat 116
III.3.1. Détermination expérimentale de la température du substrat 116
III.3.1.1. Conditions d'inactivation bactérienne 116
III.3.1.2. Conditions de dépôt de TiO_2 120
III.3.2. Estimation de la température du substrat par simulation 122
III.3.3. Validation de la température du gaz à partir des densités de flux thermique 126
III.3.4. Bilan 128
III.4. Conclusion 129
Chapitre IV. Utilisation de la TIA pour l'inactivation de la bactérie *E. coli* 133
IV.1. Introduction 133
IV.2. La TIA pour l'inactivation bactérienne 133
IV.2.1. Études préliminaires 133
IV.2.1.1. Mesure de température 134
IV.2.1.2. Identification de la présence de RONS 135
IV.2.2. Influence des paramètres de la TIA sur l'inactivation bactérienne 137
IV.2.2.1. Densités relatives d'azote et d'oxygène dans la décharge 137
IV.2.2.2. Détermination de la surface de décontamination 139
IV.2.3. Inactivation bactérienne en mouvement 141
IV.2.4. Bilan 145
IV.3. La TIA pour les dépôts de TiO_2 145
IV.3.1. Dépôt des couches minces de TiO_2 145
IV.3.2. Sélection et caractérisation des couches minces de TiO_2 pour la photocatalyse 152
IV.3.3. Évaluation de l'activité photocatalytique des couches minces de TiO_2 156
IV.3.4. Bilan 159
IV.4. Inactivation bactérienne sur couches minces de TiO_2 160
IV.5. Conclusion 161
Conclusion générale 165
Références bibliographiques 171
Annexes 185

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Table des illustrations

Figure I-1 : Schéma d'une cellule bactérienne, d'après[10] 30

Figure I-2 : Schéma de l'ADN[11].....31

Figure I-3 : Résistance des différents micro-organismes[14].....31

Figure I-4 : Schéma d'une destruction de cellule par plasma, d'après[22] 34

Figure I-5 :Classification des systèmes en fonction de la fréquence d'excitation[30] 34

Figure I-6 : Schémas de systèmes basses fréquences : a) DBD à plaques parallèles, b) torche [8] 35

Figure I-7 : Schémas de deux torches APPJ a) Babayan *et al.* b) Schafer *et al.*[8,40,41] 36

Figure I-8 : Schéma d'une cavité résonante[45] 37

Figure I-9 : Schéma de la MPT avec un surfaguide (à gauche) et un surfatron (à droite)[5] 38

Figure I-10 : Schéma de torche métallique de type TIA[8] 39

Figure I-11 : Évolution des températures des électrons T_e et des particules lourdes T_g avec la pression dans un plasma d'arc [54].....41

Figure I-12 : Diagramme d'énergie de l'argon et de la molécule de N_2. Les transferts d'énergie sont notés CT pour transfert de charge, ET pour transfert d'excitation, et DR pour recombinaison dissociative[70] 43

Figure I-13 Boites de Pétri avec le milieu et la Salmonella typhimurium: (a) échantillon témoin, (b) échantillon traité par plasma avec contact direct, (c) échantillon traité par plasma sans contact direct, (d) échantillon traité par UV[80] 45

Figure I-14 : Photographies de boites de Pétri montrant les effets de la durée du traitement et du gaz choisi sur des bactéries *E. coli*. a) hélium, b) hélium + 0,75% O_2. Les témoins sont les boites de Pétri du haut. Les boites de Pétri traitées pendant 30 s (gauche) et 120 s (droite) sont en bas [92]. 46

Figure I-15 : Schéma des mécanismes prédominants à chaque étape de l'inactivation bactérienne d'après [93] 47

Figure I-16 : Représentation schématique des structures cristallographiques de TiO_2, (a) anatase, (b) rutile [100].....48

Figure I-17 : Représentation de la création des porteurs excités dans une particule de semi-conducteur d'après [105] 49

Figure I-18 : Évolution du nombre de survivant en fonction du temps en présence ou non de TiO_2. uAPPJ, 4W, 3L.min^{-1}.[3] 51

Figure I-19 : Comparaison clichés SEM obtenus par Goosens *et al*[147] et Wang *et al*[148] 54

Figure I-20 : Couche de dioxyde de titane (a) observation en coupe transverse par MEB-FEG et (b) observation par MET : mise en évidence d'un édifice d'architecture agglomérée à l'échelle nanométrique[149] 54

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Figure I-21 : Évolution de l'épaisseur de la couche mince pour des conditions opératoire de 600 W et 30 slm, distance égale à a) 1mm, b) 2 mm, c) 5 mm, d) 10 mm, e) 15 mm et f) graphique représentant l'évolution de l'épaisseur en fonction de la distance[151] 55

Figure I-22 : Évolution de la microstructure de la couche mince en fonction de la température et des conditions expérimentales, 1) 1000W et 30 slm d'azote , 2) 1000W et 50 slm d'azote et 3) 600W et 30 slm d'azote[151] 57

Figure I-23 : Schéma du réacteur utilisé par Ma et al, (b) conditions limites conduction/convection, (c) résultats de la simulation pour une puissance de 125 W 59

Figure I-24 : Spectre global d'émission d'un plasma d'argon d'une TIA généré à 450 W et pour un débit d'argon de 5 slpm [66].....61

Figure I-25 : Spectres d'émission optique des plasmas à pression atmosphérique à 915 MHz pour (a) Ar/TTIP et (b) Ar/TTIP/ O_2 [180] 62

Figure I-26 : Influence de la puissance micro-onde incidente sur la longueur du jet plasma : Débit d'argon constant à 18 slpm, a) 850 W, b) 600 W, c) 500 W, d) 370 W[8] 63

Figure II-1 : Schéma de la torche à injection axiale[9] 70

Figure II-2 : Photo du jet de plasma de la TIA[8] 70

Figure II-3 : Montage optique pour le diagnostic du jet à l'aide du monochromateur SP-2750[9] 71

Figure II-4 : Schéma de l'image de la tranche de plasma projetée sur la cible CCD[8].....72

Figure II-5 : Exemple d'ajustement loretzien de la raie d'argon atomique (Ar*) à 738,40 nm (transition ($^2P_{3/2}$)4p ← ($^2P_{1/2}$)4p).....73

Figure II-6 : Spectres de calibration en longueur d'onde à l'aide des sources de mercure et néon-argon.....75

Figure II-7 : Représentation de la fonction d'appareil du système spectroscopique. D'après[183] 78

Figure II-8 : Schéma descriptif du dispositif de mesure de température de substrat 79

Figure II-9 : Courbe de croissance bactérienne[184] 80

Figure II-10 : Détermination de la concentration initiale par la méthode dilution/étalement ...82

Figure II-11 : Schéma de la mise en mouvement de la boite de Pétri face au jet du plasma.83

Figure II-12 : Schéma de récupération des UFC sur les surfaces contaminées.....84

Figure II-13 : Schéma dilution étalement après récupération : seules les boites comprenant entre 30 et 300 colonies sont comptables.....84

Figure II-14 : Formule développée de la molécule de TTIP 85

Figure II-15 : Réservoir de précurseur avec système d'entraînement par bullage[8] 86

Figure II-16 : Évolution de la pression de vapeur saturante de TTIP en fonction de la température.....87

Figure II-17 : Schéma du mode de dépôt de type créneaux[9] et photographie d'un dépôt élaboré avec la TIA 88

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Figure II-18 : Fiches référentes spécifiques au TiO_2 (a) anatase 00-021-1272, (b) rutile 00-021-1276[141] 89

Figure II-19 : Formule chimique de l'acide stéarique 89

Figure II-20 : Schéma descriptif du dispositif utilisé pour l'irradiation des dépôts de TiO_2 90

Figure III-1 : Spectre global d'émission du plasma d'argon sur la plage de longueur d'onde 300-800 nm (a) :420 W, 17 slpm, z = 7mm, (b) 200 W, 7 slpm, z = 7mm 95

Figure III-2 : Exemple d'un tracé de Boltzmann obtenu à z = 5 mm à partir des raies d'argon pour les conditions opératoires de 420 W et 17 slpm.....97

Figure III-3 : Évolution de la température d'excitation à 420 W 17 slpm pour différentes distances entre la buse et le substrat en acier 98

Figure III-4 : Évolution de la température d'excitation à 250 W et 13 slpm pour différentes distances buse substrat.....99

Figure III-5 : Fit de la bande moléculaire N_2^+ entre le spectre expérimental (420W – 17 slpm – z = 7 mm) et simulé. 100

Figure III-6 : Contribution des système présents sur la plage de longueur d'onde étudiée..101

Figure III-7 : Évolution de la température du gaz pour 420 W - 17 slpm en fonction de la distance à la buse pour différentes positions de substrat en acier (10, 20 mm et sans substrat) 102

Figure III-8 : Évolution de la température du gaz pour 250 W - 13 slpm en fonction de la distance à la buse pour différentes positions de substrat en acier (10, 20 mm et sans substrat) 103

Figure III-9 : Évolution de la température d'excitation le long du jet de plasma pour 4 types de substrat placé à 10 mm de la buse (250W-13 slpm).....105

Figure III-10 : Évolutions des températures de gaz le long du jet de plasma pour 3 types de substrat placé à 10 mm de la buse pour (a) 420 W-17 slpm et (b) 250W-13 slpm 106

Figure III-11 : Spectre global d'émission du plasma d'argon en présence de TTIP sur la plage de longueur d'onde 300-800 nm (420 W, 17 slpm d'Ar, 0,2 slpm TTIP, z = 7mm) 108

Figure III-12 : Température d'excitation pour une décharge à 420 W-17 slpm, avec un substrat à 10 mm dans l'axe de la décharge. 109

Figure III-13 : Bandes moléculaires de N_2^+ pour plusieurs conditions opératoires à z = 5 mm : (a) 420 W-17 slpm sans TTIP, (b) 420 W-17 slpm-0,2 slpm de TTIP, (c) 250 W-13 slpm sans TTIP et (d) 250 W-13 slpm-0,2 slpm de TTIP. 110

Figure III-14 : Évolution des rapports des intensités ; (a) CN/N_2^+ et (b) CH/N_2^+ pour deux conditions opératoires, 420 W-17 slpm et 250 W-13 slpm 111

Figure III-15 : Contribution des différentes espèces entre 340 et 391 nm 113

Figure III-16 : Évolution de T_{gaz} en fonction de la distance buse substrat obtenu par ajustement du spectre tronqué sur N_2 (360 à 381 nm), du spectre initial de N_2^+ (381 à 394 nm) et du spectre global (340 nm-394 nm) 114

Figure III-17 : Acquisitions de température avec la sonde Pt100 pour 2 essais identiques jusqu'à stabilisation de la température de surface du substrat (200 W-7 slpm-30 mm).....117

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Figure III-18 : Effet des paramètres opératoires sur la température de substrat a) effet du temps d'exposition (200 W, 7 slpm, 30 mm), b) effet de la distance buse-substrat (200 W, 7 slpm, 30 s), c) effet du débit d'argon (200 W, 30 s, 30 mm), d) effet de la puissance micro-onde (7 slpm, 30 mm, 30s) 118

Figure III-19 : Variation de la température (2 essais) pour 3 passages selon le modèle représenté dans le Chapitre II, Figure II-11, dans les conditions opératoires : 200 W, 7 slpm et 30 mm 119

Figure III-20 : Évolution de la température de substrat en fonction du débit de gaz plasmagène et de la puissance micro-onde 121

Figure III-21 : Densité de flux thermique en fonction (a) du débit d'argon (puissance micro-onde fixée à 370W) et (b) de la puissance micro-onde injectée (débit d'argon fixé à 18 slpm) pour 4 distances : d = 50, 30, 20, 10 mm [8]. 122

Figure III-22 : Représentation du modèle utilisé pour la détermination des températures du substrat 123

Figure III-23 : Variation de la température calculée de surface du substrat en fonction du diamètre du cercle correspondant à l'impact du plasma (densité de flux imposée égale à 90 W/cm²) 124

Figure III-24 : Répartition de la température sur le substrat de silicium pour une densité de flux de 90 W/cm² 125

Figure III-25 : Corrélation entre les températures mesurées et calculées à différentes puissance micro-onde pour un débit d'argon fixe à 18 slpm, d = 10 mm et diamètre d'impact = 5 mm 125

Figure IV-1 : De gauche à droite, témoin non exposé au plasma, échantillons exposés en statique pendant 10 secondes, 20 secondes et 30 secondes pour 200 W, 7 slpm, 30 mm. 136

Figure IV-2 : Densités relatives d'espèces atomiques par rapport à l'argon : (a) azote atomique N* et (b) oxygène atomique O* 138

Figure IV-3 : Photographies de boites de Pétri ensemencées avec $2{,}81.10^7$ UFC, (a) témoin, (b) échantillon exposé au plasma (200 W, 10 slpm, 10 s, 30 mm). Température de surface = 37 °C 139

Figure IV-4 : Influence des paramètres opératoires sur la surface de décontamination. Distance buse-substrat = 30 mm. 140

Figure IV-5 : A gauche, témoin non exposé au plasma et à droite échantillon exposé en mouvement (1 passage) face au plasma. 141

Figure IV-6 : Photographies des boites de Pétri ensemencées avec 5.10^6 UFC déposées et exposées au plasma (a) témoin, (b) 1 passage, (c) 2 passages et (d) 3 passages. 142

Figure IV-7 : Log d'abattement d'UFC en fonction du nombre de passages en vis-à-vis du plasma 142

Figure IV-8 : Log d'abattement d'UFC en fonction du nombre de passages : en orange pour les espèces réactives et les UV, en bleu pour les UV seul. 143

Figure IV-9 : Photographie d'une couche mince d'environ 1 cm² 146

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Figure IV-10 : Évolution de la morphologie en fonction du débit pour une puissance de 420 W : (a) 3 slpm, (b) 10 slpm et (c) 17 slpm. 147

Figure IV-11 : Évolution de la cristallinité en fonction du débit de gaz plasmagène pour une puissance de 420 W 148

Figure IV-12 : Diagramme de microstructures des couches minces de TiO_2 déposées avec la TIA en faisant varier le débit d'argon plasmagène et la puissance micro-onde 150

Figure IV-13 : Variation de l'épaisseur des couches minces de TiO_2 en fonction du débit d'argon plasmagène pour trois puissances : 250 W, 350 W et 550 W 151

Figure IV-14 : Images MEB des dépôts réalisés pour différentes conditions : (a) 250 W-13 slpm, (b) 420 W-10 slpm, (c) 420 W-17 slpm et (d) 500 W-8 slpm. 153

Figure IV-15 : Diffractogrammes des dépôts de TiO_2 sélectionnés. 154

Figure IV-16 : Densités relatives des espèces N*, O* et Ti* pour les conditions opératoires sélectionnées 155

Figure IV-17 : Spectres FTIR des bandes C-H de l'acide stéarique sur couche mince de TiO_2 (420 W -17 slpm) à la suite d'irradiation UV.....157

Figure IV-18 : Pourcentages de photo-dégradation de l'acide stéarique sous UV à la surface des couches minces de TiO_2 et du substrat de silicium 158

Figure IV-19 : Évolution du log d'abattement en fonction du substrat 160

Figure IV-20 : Schéma des étapes d'inactivation par synergie plasma photocatalyse.....161

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Table des tableaux

Tableau I-1 : Tableau des équivalences entre les taux d'abattement en Log et pourcentage32

Tableau I-2 : Liste non exhaustive d'organismes pathogènes dégradés par photocatalyse sur TiO_2 50

Tableau I-3 : Liste non exhaustive des caractéristiques de la TIA selon la littérature.....61

Tableau I-4 : Tableau récapitulatif des températures caractéristiques du plasma lors des travaux de thèses portant sur la TIA au laboratoire IRCER 65

Tableau II-1 : Molécules et systèmes utilisés par le logiciel Specair 77

Tableau II-2 : Récapitulatif des dimensions et des quantités de solution 81

Tableau II-3 : Paramètres opératoires et leurs domaines de variation pour la désinfection en mode statique.....83

Tableau II-4 : Paramètres opératoires et domaines de variation.....87

Tableau III-1 : Raies de l'argon atomique (Ar*) utilisées pour la détermination de la température d'excitation 96

Tableau III-2 : Caractéristiques physiques des substrats sélectionnés. 105

Tableau III-3 : Estimation des nombres de Reynolds pour différentes conditions opératoires 115

Tableau III-4 : Étude paramétrique de la mesure de température pour des conditions d'inactivation bactérienne 116

Tableau III-5 : Étude paramétrique de la mesure de température pour des conditions de dépôts de TiO_2 en mode statique.....120

Tableau III-6 : Estimation des densités de flux thermiques transférés au substrat pour la condition opératoire 420 W -17 slpm 128

Tableau IV-1 : Liste des combinaisons opératoires pour lesquelles la température du substrat est inférieure à 45°C.....134

Tableau IV-2 : Récapitulatif des taux d'abattement obtenu par traitement avec la TIA.....144

Tableau IV-3 : Conditions optimales définies dans les travaux de thèse d'A. Perraudeau[9] pour l'obtention d'un dépôt de TiO_2 de type "grains de riz". 146

Tableau IV-4 : Conditions opératoires et caractéristiques des dépôts sélectionnés pour l'évaluation de l'activité photocatalytique. 152

Tableau IV-5 : Proportions des phases anatase et rutile dans les dépôts.....154

Tableau IV-6 : Récapitulatif de la taille des cristallites et des conditions opératoires des dépôts sélectionnés.....159

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Introduction générale

Les micro-organismes sont omniprésents dans notre environnement, cependant leur développement doit être maîtrisé afin d'éviter les effets indésirables ou mortels sur les humains. Cette problématique d'actualité concerne de nombreux domaines d'application comme l'industrie agroalimentaire ou encore le domaine médical. En 2018, près d'un foyer épidémique sur trois d'origine alimentaire a été causé par la bactérie Salmonella dans l'Union Européenne. Les deux autres sources principales de contaminations sont dues à la campylobactériose et à l'Escherichia coli (Figure1). La bactérie *E. coli* est devenue la troisième cause de contamination en 2018 après une augmentation d'environ 37 % par rapport à 2017[1].

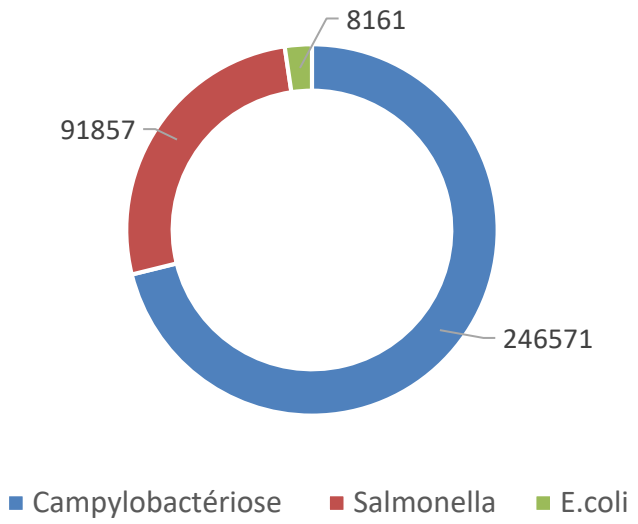


Figure 1 : Principales sources de foyer épidémique d'origine alimentaire dans l'Union Européenne en 2018[1]

De nombreuses méthodes et procédés existent pour lutter contre la prolifération des micro-organismes, tels que l'autoclave, les agents chimiques, l'exposition au rayonnement UV, etc. Ces méthodes peuvent présenter des inconvénients majeurs comme des hautes températures qui peuvent endommager les matériaux thermosensibles ou la création d'effluents chimiques à traiter. Pour s'en affranchir, de nouveaux procédés utilisant les plasmas froids et la photocatalyse ont été développés.

Les procédés plasmas pour la décontamination de surface sont étudiés depuis les années 1990[2], ils fonctionnent à basse pression ou à pression atmosphérique. Les plasmas sont intéressants pour leur capacité à produire des radicaux, des ions et des UV. Les espèces réactives de l'oxygène (Reactive Oxygen Species ROS) et de l'azote (Reactive Nitrogen Species RNS) produites sont reconnues pour induire des dommages aux micro-organismes. De plus, l'ADN absorbe la lumière UV avec un maximum à 260 nm, donc les UV issus d'une décharge peuvent également générer des dommages aux contaminants.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

La photocatalyse repose sur la photo excitation d'un matériau semi-conducteur, produisant des espèces réactives oxydantes à sa surface qui permettent la dégradation de toute forme de polluant. Les matériaux photocatalytiques sont plus largement utilisés pour leurs propriétés autonettoyantes que pour l'élimination des micro-organismes. Les principaux avantages de cette technique sont le coût, la non toxicité et la grande variété de polluants dégradables. Parmi les catalyseurs possibles, le TiO_2 est le plus utilisé car il est considéré comme le plus photo-actif et le plus stable chimiquement. Des études[3,4] montrent qu'il est possible d'associer la photocatalyse au plasma pour améliorer l'efficacité des traitements. En effet, les micro-organismes seraient détériorés par les espèces réactives et les UV du plasma, ces derniers permettraient également d'activer les propriétés photocatalytiques du matériau.

L'utilisation de la Torche à Injection Axiale (TIA) au sein de l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) a débuté en 2002 avec les travaux de C. Tendero [5] pour le dégraissage de pièces métalliques par plasma. Ensuite, la TIA a été utilisée pour le dépôt de couches minces d'oxyde de silicium dans les travaux de S.S. Asad [6] et X. Landreau [7]. Ces travaux ont permis d'évaluer l'influence des paramètres du procédé lors de dépôts en mode statique (torche et substrat immobiles). Dans les travaux de Y. Gazal [8], une nouvelle ligne de précurseur permettant la réalisation de couches minces de dioxyde de titane et de co-dépôts TiO_2/SiO_2 en mode statique a été mise en place. Les dépôts réalisés étaient cristallisés, adhérents, de différentes morphologies de types « grains de riz » ou « choux-fleurs » et possédaient une surface spécifique intéressante. Néanmoins, des inhomogénéités de cristallinité et de morphologie étaient présentes radialement. Les travaux de thèse d'A. Perraudeau [9] ont permis de résoudre ces problèmes d'inhomogénéité en réalisant des dépôts en mode dynamique, avec un substrat en mouvement par rapport au plasma. L'optimisation des paramètres du procédé a permis de recouvrir une surface d'environ 1 cm² d'un dépôt de TiO_2 homogène structuralement et morphologiquement, composé de colonnes facettées et d'une épaisseur d'environ 300 nm. De plus, une analyse de la décharge par spectroscopie d'émission optique (SEO) avait permis de corréler certaines propriétés du plasma aux microstructures des couches minces de TiO_2.

L'objectif de cette thèse est d'utiliser la TIA pour inactiver des micro-organismes grâce aux espèces et aux UV du plasma et de compléter ce procédé d'inactivation en utilisant des couches minces de TiO_2, élaborées avec la TIA et développées pour optimiser les propriétés photocatalytiques. En parallèle, une étude aura pour but de définir les capacités de la TIA pour l'inactivation bactérienne sans effet thermique. Pour cela, la température du substrat exposé au plasma sera mesurée par plusieurs méthodes. La décharge sera également étudiée par spectroscopie d'émission optique sur une large gamme de paramètres et dans des conditions opératoires les plus proches possibles de celles utilisées pour l'inactivation bactérienne et le dépôt de couches minces. L'influence de la position et de la nature du substrat sur les températures caractéristiques du plasma sera aussi déterminée.

Ce manuscrit de thèse s'articule en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique, dans laquelle seront reportées des généralités sur les micro-organismes et les procédés utilisés pour les éliminer comme par exemple les agents chimiques, la photocatalyse ou encore les plasmas. Ces derniers peuvent être produites par différentes sources, elles seront présentées ainsi que les

Licence CC BY-NC-ND 3.0

températures caractéristiques des plasmas générés. Dans une seconde partie, les caractéristiques du matériau TiO_2 sous ses deux phases allotropiques principales, anatase et rutile, seront détaillées. Ensuite, les méthodes d'élaboration de TiO_2 et plus précisément les dispositifs utilisés pour la croissance des couches minces par AP PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*)* seront présentés. La dernière partie sera consacrée aux caractéristiques de la décharge générée par la TIA en présence ou non de précurseur.

Le deuxième chapitre est dédié aux techniques expérimentales mises en œuvre dans ce travail. Le principe de fonctionnement de la Torche à Injection Axiale fait l'objet d'une sous partie complétée par la description des moyens de diagnostic de la phase plasma par spectroscopie d'émission optique (SEO). Ensuite, la détermination de la température de surface du substrat, les protocoles bactériologiques et les outils de caractérisation des couches minces y sont détaillés.

Le troisième chapitre traite de l'analyse du plasma par spectroscopie d'émission optique et de la détermination de la température de surface du substrat exposé au plasma. Après l'identification des espèces en présence, l'influence de l'ajout d'un substrat dans l'axe de la décharge a été étudiée au travers des températures caractéristiques du plasma. En parallèle, la température de surface du substrat situé en vis-à-vis du plasma sera déterminée de manière expérimentale et théorique.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la désinfection bactérienne par plasma et par photocatalyse à l'aide des couches minces de TiO_2 élaborées avec la TIA. Dans un premier temps, la TIA a été utilisée pour l'élimination des bactéries *E. coli* grâce aux espèces actives du plasma et aux UV. Ensuite, des couches minces de TiO_2 ont été réalisées avec la TIA selon une étude paramétrique dans le but de compléter les travaux précédents et de dégager différentes conditions potentiellement intéressantes pour la photocatalyse. Des caractérisations morphologique et structurale ont permis de sélectionner certains de ces dépôts pour caractériser leurs propriétés photocatalytiques. Pour finir, la synergie plasma-photocatalyse a été étudiée sur les micro-organismes.

Finalement, la conclusion générale permet de faire un bilan des résultats obtenus dans ce travail et de les mettre en relation. Elle permet également de revenir sur les applications visées, ainsi que sur les perspectives envisageables.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Chapitre I. Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

Le plasma correspond au quatrième état de la matière, il compose plus de 99% de l'univers connu. Les plasmas sont des gaz partiellement ou totalement ionisés. Ils sont composés de particules neutres (atomes, molécules, radicaux libres), d'ions positifs ou négatifs et d'électrons. Dans un plasma, il existe également des molécules ou des atomes considérés comme « excités », c'est-à-dire que les électrons ne sont pas arrachés mais portés à des états d'énergie élevée tout en étant liés au noyau. Cet état de la matière est électriquement neutre au niveau macroscopique cependant, contrairement aux gaz, il possède des charges libres, ce qui le rend électriquement conducteur.

De nombreux types de plasma sont présents dans l'univers, ce sont des plasmas naturels comme les étoiles, la foudre ou encore l'ionosphère, cependant il existe également des plasmas de laboratoire créés par application d'un arc ou d'un champ électriques, par laser, mais aussi par ondes de choc[2].

Selon les procédés qui les utilisent et leurs conditions opératoires, les plasmas trouvent leur application dans de nombreux domaines. Ce premier chapitre a pour objectif de réaliser un état de l'art sur les plasmas à pression atmosphérique utilisés pour l'inactivation bactérienne et le dépôt de couches minces de TiO_2 et leurs applications.

La première partie est dédiée à la désinfection bactérienne et à l'utilisation des plasmas dans ce domaine. Tout d'abord, un état de l'art sur les micro-organismes, sur les méthodes de désinfection existantes et sur les agents actifs du plasma dans ce domaine est réalisé. Puis, les différentes sources plasma existantes et les caractérisations de ces décharges sont introduites. Ensuite, les notions sur les états d'équilibre des plasmas et leurs températures caractéristiques sont abordées.

Dans la seconde partie, les propriétés de TiO_2, la réalisation de couches minces, les procédés de CVD/PECVD et la croissance des couches minces de dioxyde de titane à pression atmosphérique sont décrites. Cette étude a pour but de montrer l'influence des conditions opératoires sur la croissance de ces couches et leurs propriétés structurales, que ce soit en termes de cristallinité ou de morphologie. Ensuite, un intérêt particulier est porté aux échanges thermiques qui se produisent entre le plasma et le substrat afin de mieux comprendre l'influence de la température lors des applications d'inactivation bactérienne ou d'élaboration de couches minces.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre est consacrée au plasma de la Torche à Injection Axiale utilisée à l'IRCER et à ses caractéristiques, en se focalisant dans un premier temps sur le plasma produit par la TIA sans précurseur puis avec précurseur dans un second temps.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

I.2. Inactivation des micro-organismes

Dans cette partie, une étude sur les micro-organismes et les procédés de désinfection est réalisée. Ensuite, la désinfection par plasma est abordée de manière à identifier les agents actifs du plasma susceptibles de causer des dommages aux bactéries.

I.2.1. Microorganismes et procédés de désinfection

I.2.1.1. Différents types de microorganismes

Les micro-organismes sont une classe d'êtres vivants très diversifiés dont la taille est comprise entre 0,01 et 10 µm. Ils peuvent êtres unicellulaires, pluricellulaires ou n'ont pas de cellules comme les virus. Ces derniers sont constitués uniquement d'acide nucléique (acide ribonucléique ARN ou acide désoxyribonucléique ADN) et de protéines.

Les bactéries les plus rencontrées sont de forme sphérique ou cylindrique, cependant d'autres formes existent. Elles sont réparties en deux catégories : les eubactéries et les archaebactéries. Les eubactéries sont les plus courantes et colonisent tous les milieux (air, eau, sol ou encore les êtres vivants). Les archaebactéries sont adaptées à des conditions de vie extrêmes (haute température, absence d'oxygène ou forte salinité)[10]. Les bactéries sont unicellulaires et sont composées principalement d'ADN, d'une membrane ou encore de cytoplasme comme le montre la Figure I-1.

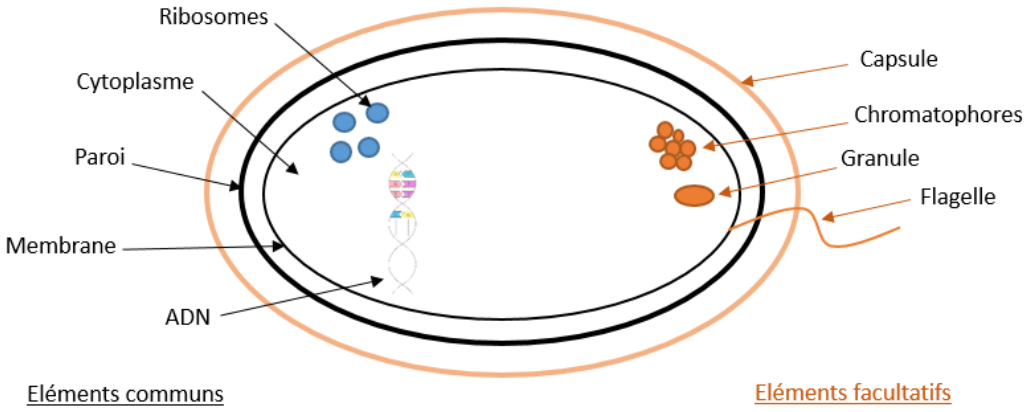


Figure I-1 : Schéma d'une cellule bactérienne, d'après[10]

D'autres micro-organismes comme les algues, les protozoaires et les champignons (levures et moisissures) existent. Le point commun entre tous les micro-organismes est la présence d'acide désoxyribonucléique (ADN) et lorsque ce dernier est altéré, l'espérance de vie des êtres vivants est mise en jeu.

L'ADN contient l'ensemble des informations génétiques, appelées génome, qui permettent à l'organisme de se développer ou de vivre. Il est formé de deux brins antiparallèles enroulés ensemble afin de former une double hélice. Chaque brin est composé de trois éléments : un sucre, un phosphate et une base. Cette dernière est une base azotée dont il existe 4 formes : adénine (A), guanine (G), cytosine (C) et thymine (T). Une représentation de l'ADN est donnée sur la Figure I-2.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

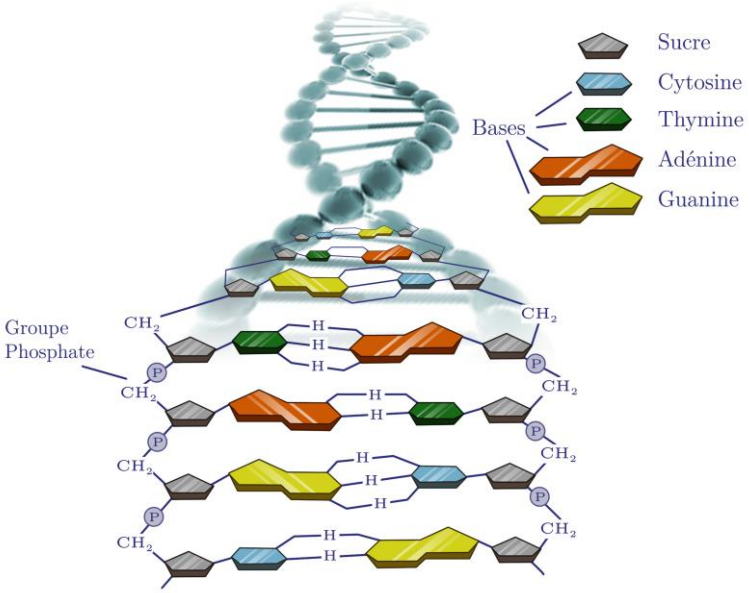


Figure I-2 : Schéma de l'ADN[11]

L'ADN est considéré comme endommagé lorsque sa structure moléculaire est modifiée. Plusieurs modifications peuvent avoir lieu : cassure d'un brin simple, cassure d'un double brin, perte ou ajout d'un élément (perte ou oxydation d'une base par exemple)[11–13].

Tous les micro-organismes ne réagissent pas de la même manière à la modification de leur ADN et aux autres dommages qui leur sont causés. Par exemple les spores sont l'espèce la plus difficile à éliminer en raison de leur résistance aux conditions extrêmes (Figure I-3).

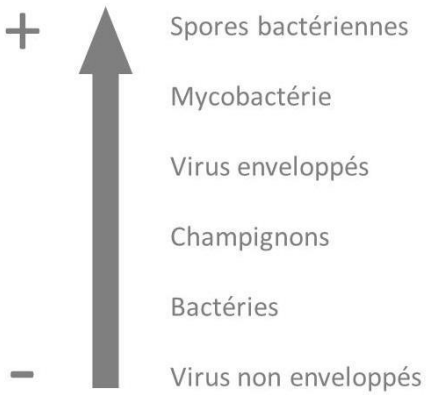


Figure I-3 : Résistance des différents micro-organismes[14]

Étant donné la résistance élevée de certains micro-organismes, de plus en plus de procédés innovants sont mis en place afin d'éliminer tous les contaminants quelle que soit leur nature. L'élimination des contaminants peut être réalisée par différents processus et se nomme stérilisation, désinfection ou décontamination selon leur efficacité.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

I.2.1.2. Définitions et procédés de désinfection

I.2.1.2.1. Définitions [15–17]

D'après les normes, la stérilisation est un moyen d'éliminer tous les micro-organismes quelle que soit leur nature. Dans le cas de contamination simultanée par plusieurs micro-organismes, l'opération est considérée comme valide lorsque l'espèce la plus résistante est totalement détruite. À la suite de cette opération, aucun micro-organisme ne peut se revivifier ou se redévelopper. La stérilisation est atteinte lorsque la probabilité qu'un contaminant soit présent est égale ou inférieure à 10^{-6}.

La désinfection est une opération temporaire qui permet de tuer ou d'inactiver les contaminants présents sur le support lors du traitement. Selon les normes, cette opération doit tuer 99,999 % des contaminants.

La décontamination est également une opération temporaire qui a pour but de tuer et/ou d'inactiver les micro-organismes. Elle s'applique sur un grand nombre de milieux dont les milieux vivants alors que la désinfection se réalise sur des surfaces inertes.

L'efficacité des procédés peut être évaluée grâce au taux d'abattement qui correspond à la proportion de micro-organismes éliminée, il peut être exprimé en pourcentage et en Log (Tableau I-1).

Tableau I-1 : Tableau des équivalences entre les taux d'abattement en Log et pourcentage

Log	Pourcentage (%)
2	99
3	99,9
4	99,99
5	99,999
6	99,9999

I.2.1.2.2. Procédés et agents chimiques

Afin de diminuer la prolifération des bactéries, les méthodes d'inactivation les plus utilisées font généralement appel aux hautes températures ou aux composés chimiques : autoclave, four, alcools, …

Le procédé par autoclave [18] dit à « chaleur humide » (134°C), consiste à enlever toute présence d'air dans l'enceinte puis de l'eau est introduite sous pression (2,7 bar) afin d'obtenir une vapeur d'eau saturante. La chaleur humide est très efficace contre les bactéries, spores, ou encore les virus. Grâce à ce procédé les protéines situées dans le cytoplasme qui constituent les micro-organismes sont dénaturées et détruites. Néanmoins, une étude a montré qu'un micro-organisme vivant dans les fontaines hydrothermales du plancher océanique est capable de résister à ce procédé puisqu'il a la capacité de se développer jusqu'à 121°C [19].

Les fours à chaleur sèche (four Pasteur ou four Poupinel) sont des fours électriques ou à gaz dans lesquels une circulation d'air est mise en place. La température est généralement

Licence CC BY-NC-ND 3.0

comprise entre 120 et 134 °C. La chaleur sèche permet de tuer les contaminants en oxydant les protéines grâce à l'oxygène de l'air et en faisant évaporer l'eau qui est indispensable à la survie des micro-organismes. Cependant l'efficacité de ce procédé est très faible pour les spores donc son utilisation reste limitée[18].

De nombreux agents antibactériens liquides ou gazeux peuvent être utilisés[2]. Les agents liquides les plus couramment mis en application sont les oxydants (chlore, eau oxygénée), les alcools ou encore les phénols. Ces derniers ont tous des spécificités et des contraintes d'utilisation comme la corrosion ou le risque toxique, ils sont donc à choisir avec précaution en fonction de l'action souhaitée. Les agents chimiques pénètrent dans la membrane des bactéries et provoquent soit l'oxydation et la dénaturation de la protéine, action souvent irréversible, soit la dégradation de la membrane cytoplasmique qui entraine la dégénérescence de la cellule autrement dit sa mort.

Les agents gazeux peuvent stériliser différentes surfaces rapidement, même les surfaces thermosensibles. Les composés pouvant être utilisés couramment sont le formaldéhyde (CH_2O), l'oxyde d'éthylène (C_2H_4O), l'ozone (O_3), ou le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Leurs actions sur les contaminants sont semblables à celles des agents liquides.

Les radiations ionisantes comme les rayons X et γ sont reconnues comme une méthode efficace de stérilisation, le seul paramètre à contrôler étant la dose de radiation. Ce procédé est rapide et n'est pas source de chaleur importante, des matériaux thermosensibles peuvent donc être exposés. Les photons présents dans les radiations ionisent les molécules présentes dans l'air ambiant ou contenues dans les contaminants. Les molécules ayant été ionisées deviennent des radicaux libres qui sont responsables de la dégradation de l'ADN et des protéines [18,20,21].

Une exposition aux rayonnements UV peut être utilisée dans certaines conditions de décontamination comme les salles chirurgicales ou encore les surfaces de travail, pour cela une faible distance entre la source UV et la surface traitée est nécessaire. Cette technique a été utilisée depuis 1877 pour inactiver des cellules. Le principal mécanisme d'inactivation des micro-organismes par les UV est la modification de l'ADN. La résistance aux UV diffère selon les micro-organismes [22–24].

Les différentes méthodes présentées ci-dessus ont toutes des avantages et inconvénients : les procédés hautes températures ne conviennent pas aux matériaux thermosensibles et les procédés chimiques produisent des effluents qui doivent être traités car ils sont nocifs pour l'environnement. Néanmoins d'autres méthodes de décontamination, comme par exemple l'utilisation de plasma, sont de plus en plus mises au point afin de surmonter les inconvénients des techniques existantes. Nous avons pris le parti ici de nous intéresser seulement aux plasmas générés à pression atmosphérique même si des plasmas à basse pression sont aussi étudiés pour ces applications [25,26].

I.2.2. Les plasmas pour la désinfection

La première étude de désinfection par plasma à pression atmosphérique a été réalisée en 1996 [27], pour cela le milieu a été contaminé par des bactéries (*Pseudomanas fluorescents*) puis a été traité par une décharge luminescente d'hélium. Cette méthode a permis de détruire toutes les bactéries sans endommager la surface traitée. Depuis, les effets germicides des plasmas ont été confirmés, faisant de ces derniers un procédé de décontamination alternatif. Différents composants plasma peuvent provoquer l'inactivation des bactéries (Figure I-4) : la température, les radiations ultraviolettes, les espèces actives[28].

Licence CC BY-NC-ND 3.0

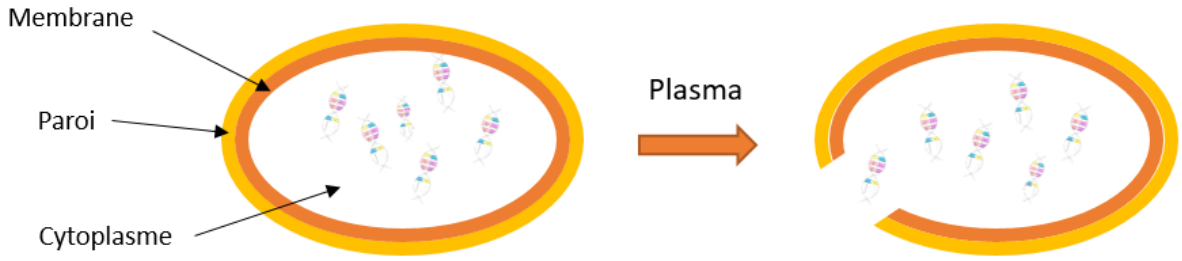


Figure I-4 : Schéma d'une destruction de cellule par plasma, d'après[22]

La production d'espèces actives et la température générée par le plasma sont dépendantes de la source plasma mise en œuvre.

I.2.2.1. Sources plasma à pression atmosphérique

Plusieurs fréquences d'excitation peuvent être appliquées pour générer un plasma. Cette fréquence influe sur le comportement des ions et des électrons, selon son positionnement par rapport aux fréquences plasma des électrons et des ions définies selon Équation I-1.

$$f_{pj} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{n_j\, q_e^2}{m_j\, \varepsilon_0}} \qquad \text{Équation I-1}$$

Où j désigne un électron ou un ion, m_j la masse, n_j la densité, q_e la charge élémentaire (1,6 x 10 $^{-19}$ C), ε_0 = 8,85 x 10^{-12} F.m^{-1} la permittivité du vide.

Ces fréquences plasma caractérisent les oscillations du plasma autour de son état d'équilibre engendrées par une perturbation électrique locale appliquée à ce plasma. Ces fréquences ainsi définies décrivent l'aptitude des particules chargées à suivre les alternances périodiques du champ électrique imposé par le générateur[29].

Il est alors possible de classer les différentes sources plasma selon leur positionnement en fréquence (Figure I-5).

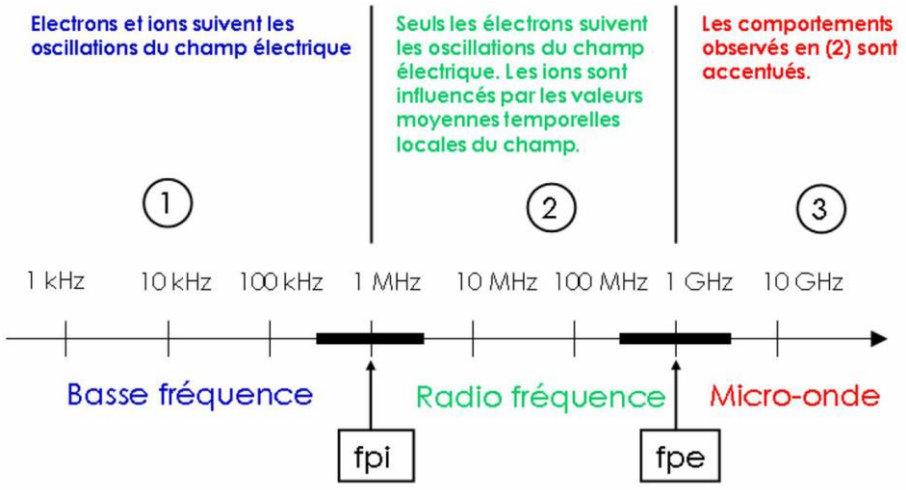


Figure I-5 :Classification des systèmes en fonction de la fréquence d'excitation[30]

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Pour les sources fonctionnant à partir de 1 MHz, les ions, beaucoup plus lourds que les électrons, ne répondent pas aux oscillations du champ électrique, mais seulement à des valeurs moyennes. Lorsque la fréquence d'excitation est supérieure à la fréquence plasma des ions et des électrons, ces deux espèces ne sont pas en capacité de suivre les oscillations du champ électrique[29].

Trois familles sont alors distinguées :

- les décharges continues (DC) et basses fréquences (BF),
- les plasmas initiés par radiofréquence (RF),
- les décharges micro-ondes.

Ainsi, pour une densité électronique n_e de 10^{21} m^{-3} représentative de celle de la TIA (Torche à Injection Axiale), la fréquence plasma des électrons est de 284 GHz (Équation I-1). Dans ce cas, la fréquence plasma des électrons est supérieure à la fréquence d'excitation du plasma, donc les électrons peuvent suivre les oscillations du champ électrique.

I.2.2.1.1. Basse fréquence

Les sources d'alimentation fonctionnant à basse fréquence fonctionnent entre 1 kHz et 1 MHz. Dans cette catégorie, les décharges à barrière diélectrique (DBD) sont les plus utilisées pour diverses applications comme l'inactivation des micro-organismes[31,32]. Les DBD (Figure I-6a) sont composées de deux électrodes parallèles, dont au moins une est recouverte d'une couche diélectrique. Le gaz plasmagène passe entre ces dernières dont l'espacement ne dépasse pas quelques millimètres afin de favoriser les transferts de charges à des pressions du niveau atmosphérique et des tensions de l'ordre de 10 kV [33–36]. La densité électronique des DBD est comprise entre 10^{18} et 10^{21} m^{-3}.

La basse fréquence peut également permettre d'alimenter des systèmes de type torche plasma (Figure I-6b). Dans cette dernière un arc, créé entre deux électrodes cylindriques, est soufflé par le gaz plasmagène circulant dans la torche. Le substrat est mis en mouvement par rapport à la torche de manière à pouvoir traiter de grandes surfaces [37–39].

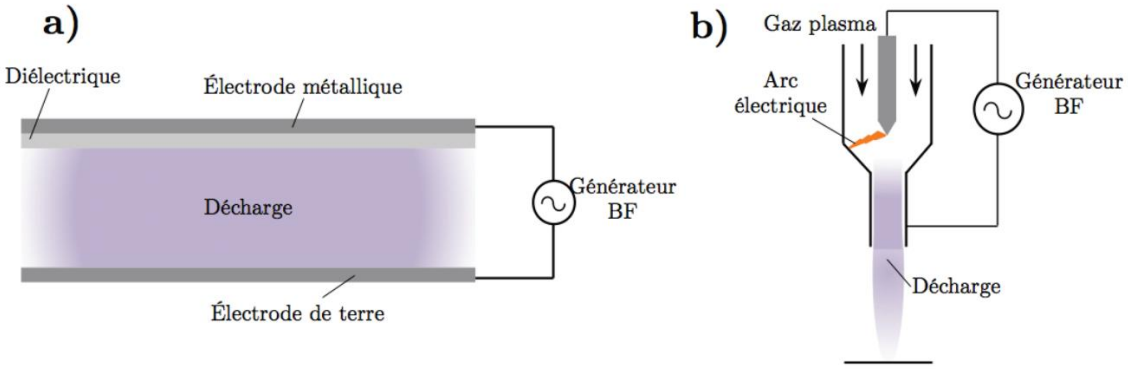


Figure I-6 : Schémas de systèmes basses fréquences : a) DBD à plaques parallèles, b) torche [8]

Licence CC BY-NC-ND 3.0

I.2.2.1.2. Radiofréquence

Les sources radiofréquences utilisent une fréquence comprise entre 1 MHz et 1 GHz. L'Union Internationale des Télécommunications autorise, pour un usage scientifique, l'usage d'une fréquence de 13,56 MHz afin de ne pas perturber les télécommunications. Plusieurs torches AP-PECVD associées aux radiofréquences sont couramment utilisées :

- les torches plasma à couplage inductif (ICP),
- les torches à couplage capacitif,
- les torches à jet plasma à la pression atmosphérique (APPJ).

Ces systèmes peuvent être utilisés pour la désinfection bactérienne [31,32]. Il existe de nombreux systèmes APPJ, dont deux configurations sont présentées sur la Figure I-7.

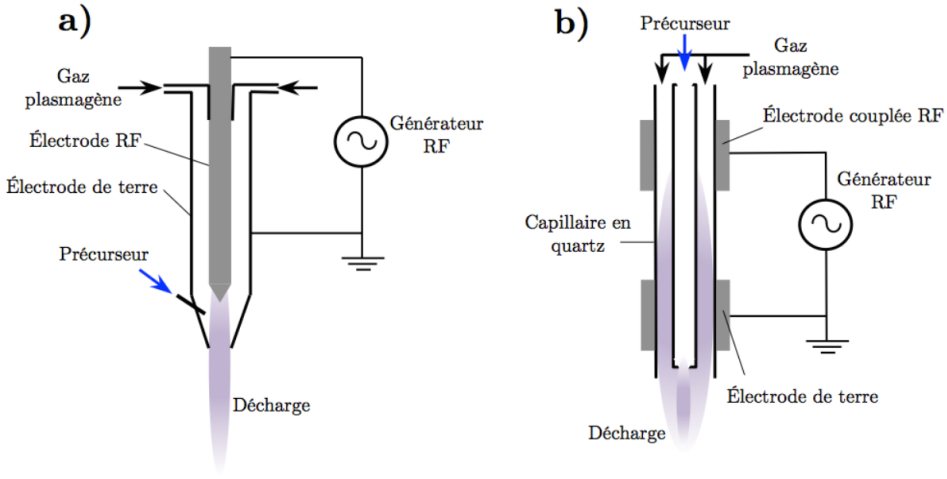


Figure I-7 : Schémas de deux torches APPJ a) Babayan *et al.* b) Schafer *et al.*[8,40,41]

La torche développée par Babayan *et al.*[40] est composée de deux électrodes concentriques entre lesquelles circule le gaz plasmagène composé de He/O_2. La puissance RF appliquée entre les deux électrodes est de l'ordre d'une centaine de watts.

La seconde torche (b) est principalement composée d'un tube ou d'un capillaire en quartz dans lequel l'argon plasmagène circule. Les densités électroniques de ces torches APPJ sont comprises entre 10^{17} et 10^{19} m^{-3}.

La troisième catégorie, les décharges micro-ondes, sera plus largement étudiée dans la partie suivante.

I.2.2.1.3. Micro-ondes

Les systèmes micro-ondes ne sont pas composés d'électrodes contrairement à ceux présentés précédemment. Ces systèmes fonctionnent à des fréquences supérieures au GHz, cependant, sur le même principe que les radiofréquences, la fréquence autorisée la plus utilisée pour des applications scientifiques est de 2,45 GHz.

Le principe de fonctionnement de ces dispositifs repose sur la génération de micro-ondes qui sont guidées afin de transmettre leur énergie aux électrons du gaz plasmagène. Les décharges possèdent une grande efficacité énergétique, ce qui permet d'obtenir une plus grande densité électronique (10^{21} m^{-3}) comparée aux autres systèmes.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Les sources plasma micro-ondes décrites dans cette partie sont composées de la même manière : un générateur de micro-onde, des guides d'onde métallique ou une ligne coaxiale, un système d'accord, un système d'amorçage de la décharge et une injection de gaz.

L'amorçage de la décharge est un point-clé, l'énergie transférée aux électrons doit être suffisante pour générer un plasma. Différentes méthodes d'amorçage, avec une concentration de l'énergie en un point, sont présentées dans la littérature :

- amorçage direct : une tige métallique concentre les micro-ondes à son extrémité[42],
- une cavité résonante dont la géométrie permet au champ électrique de se concentrer à l'endroit où circule le gaz plasmagène[43].

a) Les cavités résonantes

Ce type de cavité utilise le phénomène de résonance afin d'amplifier une onde. Ce processus se produit grâce aux surfaces internes de la cavité qui réfléchissent un type d'onde. Les ondes, dont le mode est résonant, rebondissent dans la cavité en perdant très peu d'énergie permettant la création d'ondes stationnaires. Lorsque suffisamment d'ondes pénètrent dans la cavité et se superposent aux ondes déjà présentes, l'énergie augmente et permet l'initiation de la décharge[5,44].

La fréquence de résonance de la cavité varie en fonction de sa géométrie, il est donc indispensable d'adapter cette dernière à la fréquence délivrée par le générateur micro-onde, soit 2,45 GHz. Le schéma d'une cavité résonante est présenté sur la Figure I-8.

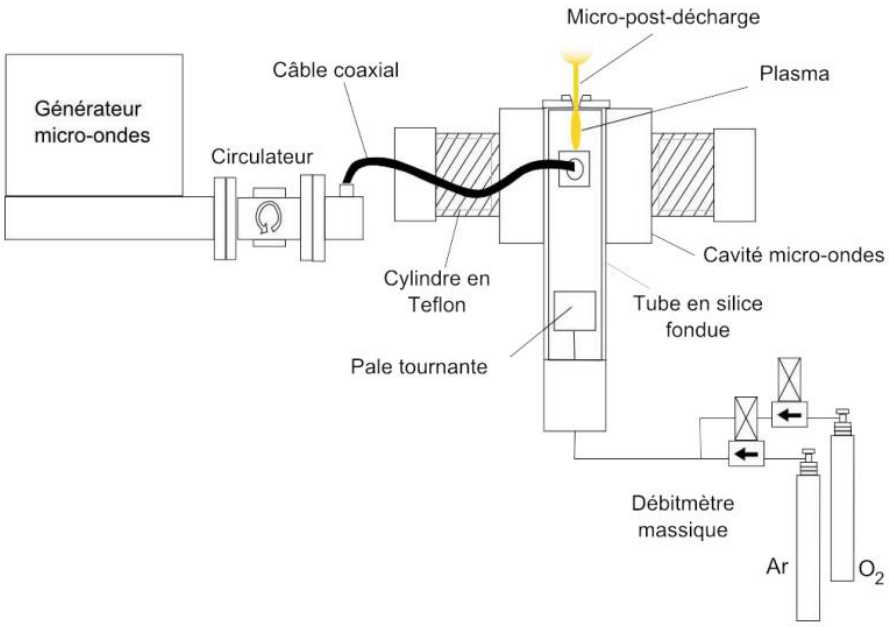


Figure I-8 : Schéma d'une cavité résonante[45]

Licence CC BY-NC-ND 3.0

b) Les torches plasma micro-ondes

Ces sources génèrent un plasma qui se propage à l'air libre, deux types de torches existent : les semi-métalliques et les métalliques.

Les torches semi métalliques (Figure I-9), sont constituées d'un guide d'ondes rectangulaire en intersection avec un tube en quartz, qui sert de tube de décharge. Ce dispositif est également connu sous le nom de « guide surfatron » ou « surfaguide » : les ondes se propagent sur la surface intérieure du tube en quartz, ce qui permet de maintenir la décharge sur de longues distances[46,47].

La torche semi métallique la plus simple (Figure I-9) est une torche plasma micro-ondes (Microwave Plasma Torch, MPT), développée par Jin *et al.*[48] et utilisée pour l'étude du plasma par spectroscopie d'émission atomique. Elle génère un plasma en forme de flamme très lumineux[49].

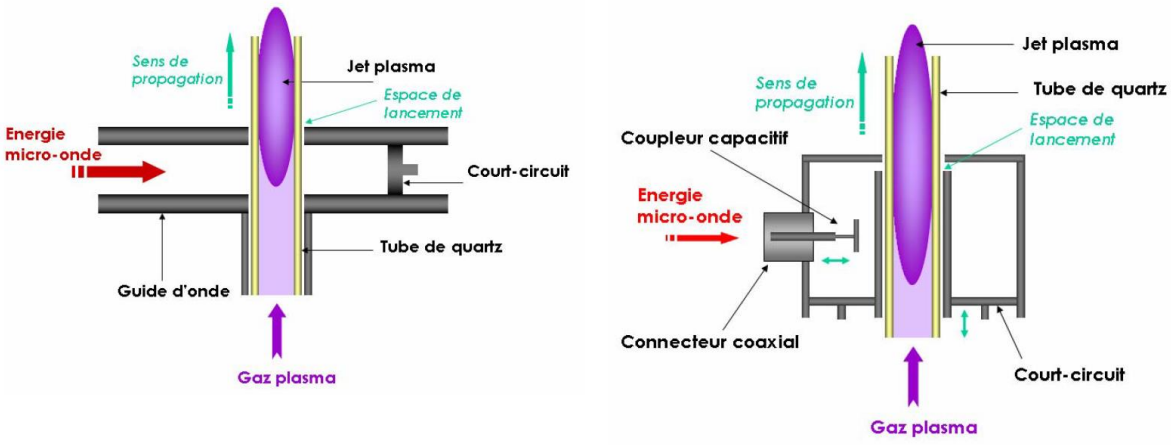


Figure I-9 : Schéma de la MPT avec un surfaguide (à gauche) et un surfatron (à droite)[5]

Plus récemment, d'autres torches semi-métalliques ont été mises au point, comme par exemple la torche S-wave de SAIREM[50]. C'est une torche plasma compacte conçue pour les applications industrielles et de laboratoire fonctionnant de 10^{-2} mbar à la pression atmosphérique.

Les torches métalliques sont composées d'un guide d'ondes rectangulaire et d'un guide d'ondes circulaire (Figure I-10), ce qui permet de sélectionner de manière précise les modes de propagation des micro-ondes afin de maximiser le transfert d'énergie vers le gaz. La buse métallique est centrée de manière coaxiale au guide d'ondes cylindrique et le transfert d'énergie a lieu au bout de la buse où le champ électrique est maximal[51]. Le plasma est décrit en deux parties : un cône très intense et un panache moins lumineux.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

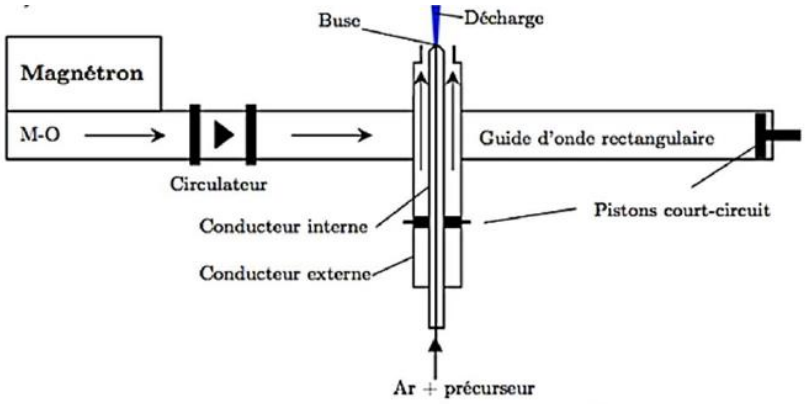


Figure I-10 : Schéma de torche métallique de type TIA[8]

D'autres torches fonctionnant sur le même type de transition guide-coaxe ont été développées et parfois simplifiées. Jasinki *et al*[52]. ont confiné le plasma en mettant un tube de quartz au-dessus de la buse pour limiter les interactions avec le milieu environnant. Suzuki *et al*[53]. ont développé une torche du même type dans laquelle l'intérieur du conducteur est refroidi à l'eau et la décharge s'amorce à l'extrémité de la buse. Ce type de torche jugé parfois trop complexe et coûteux a été modifié par plusieurs équipes dont Moisan *et al*.[51] qui ont développé la Torche à Injection Axiale sur guide d'ondes (TIAGO).

I.2.2.2. Notions d'équilibre thermodynamique des plasmas

Le plasma est un milieu où de fortes interactions interviennent au niveau collisionnel et radiatif entre les atomes, les électrons, les ions, les espèces excitées et les photons. Pour qu'un tel milieu soit en équilibre thermodynamique, il faut que :

- le rayonnement obéisse à la loi de Planck (Équation I-2),

$$B\lambda(T)d\lambda = \frac{2hc^2}{\lambda^5}\frac{d\lambda}{\exp(hc/\lambda\, k_B T) - 1} \qquad \text{Équation I-2}$$

où $B\lambda$ est exprimée en W.m^{-2}.sr^{-1}.m^{-1}, $d\lambda$ en mètres, et c représente la célérité de la lumière dans le vide, k la constante de Boltzmann, h constante de Planck

- l'équilibre "chimique" soit instauré par le biais de la loi de Saha (Équation I-3) pour l'ionisation du milieu et celle de Guldberg-Waage (Équation I-4) pour la dissociation des espèces moléculaires (loi d'action des masses),

$$\frac{N_e N_i}{N_a} = \frac{2U_i}{U_a}\left(\frac{2\pi k m_e T}{h^2}\right).^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_i - \Delta E}{kT}\right) \qquad \text{Équation I-3}$$

Licence CC BY-NC-ND 3.0

où N_a, N_i et N_e sont respectivement la densité des neutres, des ions et des électrons, U_i et U_a les fonctions de partition des ions et atomes, m_e la masse de l'électron, E_i l'énergie d'ionisation du gaz et ΔE la correction due à la décroissance de E_i due au champ électrique.

$$\frac{N_e\, N_i}{N} = \frac{U_i}{U_a}\left(\frac{2\pi\mu kT}{h^3}\right).^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\mathrm{E}-\Delta E}{kT}\right) \qquad \text{Équation I-4}$$

où μ la masse réduite de la molécule , E l'énergie de réaction, et ΔE l'abaissement de cette énergie de réaction

- la distribution des populations sur les niveaux d'énergie de chaque espèce chimique soit régie par la loi de Boltzmann (Équation I-5),

$$\frac{Ni}{Nj} = \frac{gi}{gj}\exp\left(-\frac{Ei-Ej}{kT}\right) \qquad \text{Équation I-5}$$

où $N_{i,j}$ représente la densité de population des atomes excités sur le niveau i ou j, g_i le poids statistique du niveau i, E_i, l'énergie du niveau i.

- la distribution des vitesses de translation soit gouvernée par la loi de Maxwell (Équation I-6),

$$dN = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{1mv^2}{2\,kT}\right)4\pi v^2 dv \qquad \text{Équation I-6}$$

où *dN* est le nombre de particules d'une espèce donnée qui ont une vitesse comprise entre *v* et *v+dv.*

Si ces lois sont respectées, alors le milieu est en équilibre thermodynamique complet (ETC) [55] : une seule et même température T régit l'ensemble des distributions statistiques et le milieu ne présente pas de gradients. À cette température, chaque processus élémentaire (excitation, ionisation, émission, etc.) est alors exactement contrebalancé par le processus inverse (respectivement désexcitation, recombinaison, absorption). Cet équilibre implique l'absence de gradients de température et la réabsorption du rayonnement.

Dans le cas de plasmas de laboratoires, créés par un apport d'énergie à un gaz neutre (énergie électrique, thermique, bombardement par un faisceau de particules énergétiques, etc.) la fuite de radiations lumineuses rompt l'équilibre de rayonnement, par défaut d'absorption, et la loi de Planck doit être remplacée par la loi de Kirchhoff. De plus, la température sur l'axe de la décharge est généralement supérieure à celle de la périphérie et le gradient de température donne naissance à un flux de matière. L'ETC n'est alors plus maintenu. Cependant, les collisions, interactions à courtes distances, peuvent restaurer au niveau local un état d'équilibre si elles sont suffisamment nombreuses et énergétiques : toutes les lois, sauf la loi de Planck, sont alors respectées. Il faut néanmoins que les processus de diffusion engendrés par les gradients de température et de pression partielle des différentes espèces soient négligeables devant les termes de collision afin que les grandeurs

Licence CC BY-NC-ND 3.0

(concentration, température) en un point ne soient caractéristiques que de ce point et non pas de son "voisinage". On parle alors d'équilibre thermodynamique local (ETL). Cet équilibre nécessite, cependant, des températures et des concentrations électroniques élevées afin que les collisions, essentiellement dues aux électrons, restaurent cet état d'équilibre.

Un écart encore plus important par rapport à l'ETL intervient, par exemple, dans des plasmas caractérisés par des gradients de température et d'espèces très importants ou pour les plasmas présentant un faible degré d'ionisation (Figure I-11) : le transfert d'énergie cinétique entre les électrons et les particules plus lourdes du système n'est pas suffisant pour que ces deux espèces aient la même énergie moyenne (du fait de la faible masse de l'électron). La notion d'équilibre thermodynamique local partiel (ETLP), où différentes températures caractérisent la distribution statistique de telle ou telle population est introduite. Si la distribution de vitesse des espèces est supposée maxwellienne et que les particules lourdes sont supposées avoir toute la même température du fait de l'efficacité des collisions élastiques sur le transfert d'énergie cinétique, cet équilibre partiel local est caractérisé par une température pour les électrons, T_e, et une température pour les particules lourdes, T_g. En effet, les électrons, de faible masse, sont très sensibles au champ électrique et "emmagasinent" l'énergie cédée par la source extérieure. Ce n'est que par des collisions qu'ils redistribuent cette énergie sur les degrés de liberté des particules lourdes, comme la translation ou l'excitation des niveaux électroniques.

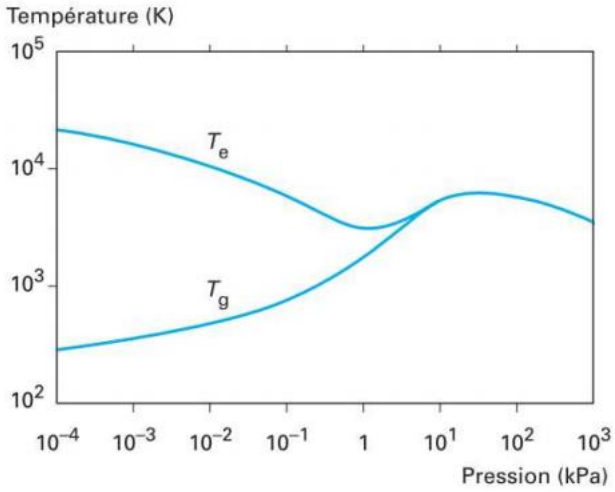


Figure I-11 : Évolution des températures des électrons T_e et des particules lourdes T_g avec la pression dans un plasma d'arc [54]

Les électrons, ayant la plus haute température, contrôlent la cinétique d'ionisation (équilibre de Saha) ainsi que celle des états d'énergie voisins du seuil d'ionisation (équilibre de Boltzmann partiel). L'équilibre de Saha n'est pas ou peu influencé par les particules lourdes. De plus, pour les niveaux proches du seuil d'ionisation, la loi de Boltzmann obéit à la température T_{exc} telle que $T_{exc}=T_e$. Toutefois, il est rare que l'équilibre de Boltzmann s'applique à tous les niveaux d'énergie. En effet, comme les états d'énergie proches de l'état fondamental ont une durée de vie plus courte que le temps entre deux collisions, leur désexcitation se fait

Licence CC BY-NC-ND 3.0

généralement de façon radiative (sauf pour les métastables et les résonnants) plutôt que par collisions avec les électrons. Ainsi, ce ne sont que les niveaux d'énergie proche du seuil d'ionisation qui sont soumis à l'équilibre de Boltzmann, étant donné que pour ces niveaux d'énergie le taux d'excitation et de désexcitation par les collisions avec les électrons est élevé. Ce sont ainsi les niveaux proches du seuil d'ionisation qui vont obéir à l'équilibre de Boltzmann (et de Saha) si bien que le système n'est pas en ETL, mais plutôt en Équilibre Thermodynamique Local partiel (ETLP). En fait, plus le système s'éloigne de l'ETC, plus il faut fournir d'informations pour le caractériser complètement.

I.2.2.3. Températures caractéristiques des plasmas

Dans le plasma, les atomes, les ions, les molécules et les électrons sont répartis sur de nombreux états énergétiques. La connaissance des températures du plasma (électronique, d'excitation, de vibration, de rotation) est importante pour comprendre les phénomènes se produisant dans une décharge.

I.2.2.3.1. Température d'excitation

La température d'excitation (T_{exc}) correspond à la température de distribution des niveaux atomiques excités [56]. Elle rend compte de l'énergie d'excitation des atomes au sein du plasma. La forte densité électronique des plasmas à pression atmosphérique permet généralement de supposer qu'ils sont à l'équilibre thermodynamique local, et donc d'utiliser les équations de Boltzmann et Saha[57]. Pour déterminer cette température, la méthode du tracé de Boltzmann s'effectue à partir de la mesure des émissions des raies spectrales d'une seule espèce en supposant que la population des niveaux d'émission de cette espèce suit la distribution de Boltzmann [58,59]. Si cette dernière est respectée, les points issus des mesures expérimentales seront alignés avec une pente proportionnelle à la température d'excitation. Dans ce type de plasma, à l'équilibre thermodynamique local, la température d'excitation est liée à la pente selon l'Équation I-7.

$$\ln\left(\frac{\varepsilon_{ki}\ \lambda_{ki}}{g_k A_{ki}}\right) = -\frac{E_k}{K_B T_{exc}} + C \qquad \text{Équation I-7}$$

avec T_{exc} en K

avec ε_{ki} coefficient d'émission volumique correspondant à la transition électronique d'un niveau E_k, A_{ki} (s^{-1}) la probabilité de transition entre les niveaux k et i, λ_{ki} la longueur d'onde du rayonnement, K_B la constante de Boltzmann, g_k le poids statistique du niveau k.

Pour les plasmas qui ont une forte densité électronique, la cinétique d'excitation est contrôlée par les électrons, donc la température d'excitation peut être égale à la température des électrons. M.C Garcia *et al*. ont considéré la température d'excitation et la température des électrons égales pour un plasma de TIA, l'erreur des valeurs mesurées obtenue à partir de la dispersion des paramètres et des résultats ne dépassait pas 15 %[60].

Pour un plasma en équilibre local partiel de Saha, seuls les niveaux juste en dessous de l'état fondamental des ions sont conformes à la distribution d'équilibre de Saha-Boltzmann ; les autres niveaux se situent en dessous ou en dessus de la droite LTE[60].

Licence CC BY-NC-ND 3.0

I.2.2.3.2. Température de gaz

L'un des paramètres importants dans la caractérisation du plasma est la température du gaz, elle est liée à l'énergie acquise par les particules lourdes dans la décharge essentiellement au moyen de collisions élastiques. La température du gaz est généralement obtenue grâce à la température de rotation de certaines espèces moléculaires, telles que OH, N_2^+, CN ou C_2 [60–65]. L'échange d'énergie est très favorable entre les particules lourdes et les états rota-vibrationnels internes des espèces moléculaires concernées[66].

La température de rotation (T_{rot}) peut être considérée comme égale à la température du gaz seulement si certaines conditions sont remplies : (i) la distribution du niveau de rotation est en équilibre thermique, c'est-à-dire qu'elle obéit à une distribution de Boltzmann, (ii) la température du gaz est suffisamment élevée pour s'équilibrer entre les degrés de liberté de translation et de rotation, (iii) la température de rotation de l'état électronique émetteur est en équilibre avec l'état fondamental, (iv) il y a un équilibre entre les températures de rotation des différentes espèces présentes dans la décharge[67].

Pour calculer cette température, plusieurs techniques existent, cependant le moyen le plus courant utilise la spectroscopie d'émission optique (SEO). En effet, cette dernière est simple d'utilisation et possède une sensibilité élevée. Elle permet de déterminer la température du gaz pour différents types de décharges et un large éventail de conditions de travail[67]. Différentes bandes du premier système négatif (1^-) de $N_2^+(B^2\sum_u^+ \rightarrow X^2\sum_g^+)$[66–68] et du second système positif (2^+) de N_2 ($C^3\prod_u \rightarrow B^3\prod_g$)[66,67,69] sont utilisées soit en réalisant un tracé de Boltzmann lorsque la résolution du spectromètre est suffisamment élevée pour résoudre la structure des bandes moléculaires, soit en ajustant des modèles numériques lorsque les spectres obtenus sont moins bien résolus.

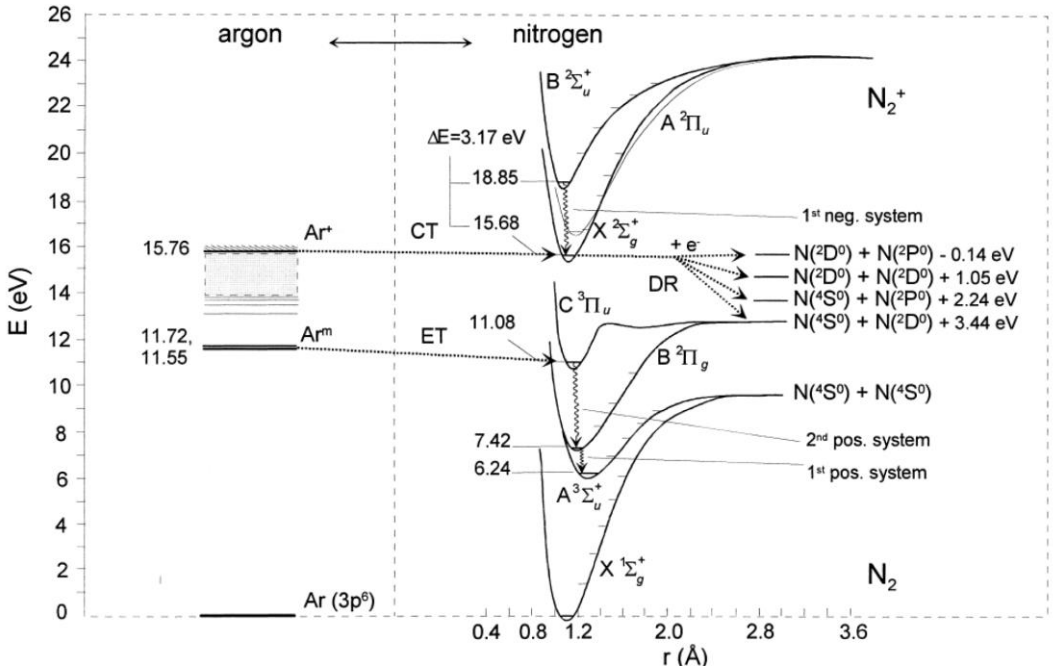


Figure I-12 : Diagramme d'énergie de l'argon et de la molécule de N_2. Les transferts d'énergie sont notés CT pour transfert de charge, ET pour transfert d'excitation, et DR pour recombinaison dissociative[70]

Le second système positif de N_2 ($C^3\prod_u \rightarrow B^3\prod_u$) qui est parfois observé est probablement dû au transfert d'excitation (ET) des métastables d'argon vers l'azote moléculaire à l'état fondamental (Figure I-12)[70]. Une importante perturbation de la distribution rotationnelle de

Licence CC BY-NC-ND 3.0

l'état $C^3\prod_u$ peut être provoquée à cause de l'excitation de l'état métastable voisin $E^3\sum_u^+$, ce qui engendre des erreurs considérables pour la détermination de la température du gaz en utilisant le second système positif [67]. De plus, l'utilisation du système 2^+ dans les mélanges N_2/Ar est problématique à cause de la présence d'états métastables Ar($^3P_2$) et Ar($^3P_0$) (à 11,55 et 11,72 eV, Figure I-12) qui peuvent provoquer des perturbations à l'état $C^3\prod_u$ par transfert d'énergie. Néanmoins, grâce à sa simplicité, le second système positif N_2^+ reste le système de bandes le plus utilisé dans l'estimation de la température du gaz[67].

D'autres méthodes que la SEO peuvent être utilisées pour obtenir la température du gaz : la fluorescence par faisceau d'électrons, la fluorescence induite par laser, la spectroscopie d'absorption laser, ou encore la spectroscopie Doppler. Pour ces quatre méthodes, la température du gaz est obtenue grâce à l'état fondamental de la molécule $X^1\sum_g^+$, l'état fondamental de l'ion $X^2\sum_g^+$, ou un état métastable $A^3\sum_u^+$ [67,69,71,72].

I.2.2.4. Agents actifs des plasmas

Les sources plasmas froids décrites précédemment peuvent également être utilisées pour l'inactivation des micro-organismes. Les plasmas froids sont très intéressants pour les applications biologiques et médicales lorsque les températures élevées ne sont pas souhaitées par exemple afin d'éviter la dégradation des tissus vivants ou pour préserver des surfaces polymères. Pour une décontamination efficace sans dégradation du milieu, il est communément admis que la température ne doit pas excéder 45°C afin de ne pas dégrader thermiquement les contaminants [28,73]. Il est donc nécessaire pour chaque type de bactérie de se placer dans des conditions où l'inactivation bactérienne est causée par les radiations ultraviolettes ou les espèces actives issues du plasma et non par un effet thermique.

I.2.2.4.1. Les radiations ultraviolettes

L'ADN absorbe les rayonnements ultraviolets (UV) avec un maximum se situant à 260 nm [11,74,75]. L'absorption des UV A (315 – 400 nm) et B (280 – 315 nm) provoque des modifications des liaisons covalentes de l'ADN. Les UV C (100 – 280 nm) sont capables d'induire des cassures de simples et doubles brins de l'ADN, car l'énergie de ces photons est suffisamment grande pour créer une rupture[11,76]. Ces déformations de la molécule sont létales pour les micro-organismes car elles empêchent leur réplication [77]. Cependant, il semblerait que l'efficacité des photons UV soit limitée à cause de la faible pénétration de ces derniers dans les contaminants.

L'efficacité des UV produits dans un plasma et leur pouvoir décontaminant sont très discutés [78–83]. De nombreuses études mettent en évidence l'action de ces rayonnements, comme par exemple celle de Trompeter *et al.*[79] qui utilisent une DBD à pression atmosphérique et concluent que l'action de la décharge d'argon est uniquement liée aux UV puisque l'argon est chimiquement inactif.

Dans une autre étude, la contribution des UV dans le processus de décontamination par plasma est plus controversée [80]. Afin de mettre en évidence la contribution ou non des UV, une plaque en quartz, laissant passer uniquement les UV provenant du plasma a été placée entre ce dernier et le milieu contenant les bactéries (Figure I-13). Cette étude montre que les traitements réalisés par plasma permettent d'éliminer certains contaminants, alors que l'échantillon traité seulement avec les UV est semblable au témoin. L'action des UV ne semble pas efficace d'après cette étude.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

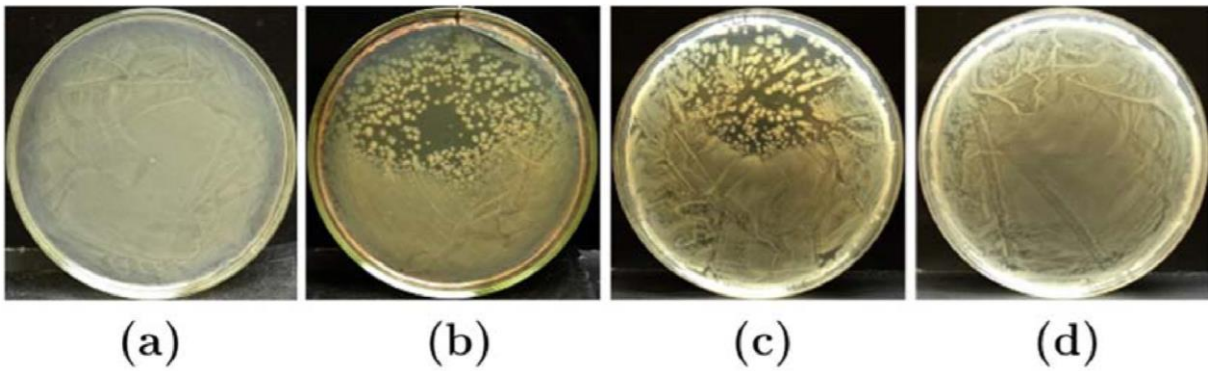


Figure I-13 Boites de Pétri avec le milieu et la Salmonella typhimurium: (a) échantillon témoin, (b) échantillon traité par plasma avec contact direct, (c) échantillon traité par plasma sans contact direct, (d) échantillon traité par UV[80]

Pour le moment, le rôle des UV dans le processus de stérilisation est encore mal connu et compris. L'hypothèse principale est que les UV interviennent après les molécules actives issues du plasma, ces dernières vont détériorer les membranes bactériennes puis les UV et les espèces vont altérer l'ADN situé dans les cellules [81–83].

I.2.2.4.2. Les espèces réactives

Les espèces réactives de l'oxygène (ROS, Reactive Oxygen Species) et de l'azote (RNS, Reactive Nitrogen Species) produites au sein des plasmas provoquent des dommages aux micro-organismes. Elles sont considérées comme les principaux décontaminants dans les plasmas froids. Les plasmas, se trouvant dans une atmosphère d'air, génèrent ces espèces et les transportent jusqu'au substrat [28,84,85]. Elles peuvent également réagir avec l'ADN et changer sa structure moléculaire (ex. : oxydation d'une base), ou peuvent réagir avec le milieu en créant des sous-produits qui causeront des dommages à l'ADN. Les ROS et RNS formés dans la décharge ont un haut potentiel énergétique, supérieur à l'énergie des liaisons des molécules de la membrane ce qui cause une dégradation appelée « gravure ». Cette action produit un échappement puis l'exposition aux UV et aux espèces réactives du cytoplasme. Les effets de la gravure sont plus importants en se rapprochant du plasma mais une trop grande réactivité face aux matériaux à stériliser serait constatée [83,86].

Les principales espèces réactives sont les radicaux libres (anion superoxyde ($O_2^{\bullet-}$), radical hydroxyle ($^{\bullet}OH$), radical oxyde nitrique ($^{\bullet}NO$), …), les molécules non radicalaires (hydroperoxydes (ROOH), peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), ozone (O_3), etc.) et les molécules ionisées (ion peroxynitrite ($ONOO^-$), ion nitrate (NO_3^-), etc.). La spectrométrie d'émission optique permet d'étudier certaines de ces espèces issues de l'air ambiant telles que l'oxygène atomique (O), l'hydroxyle (OH), l'azote moléculaire (N_2, N_2^+) et le monoxyde d'azote (NO)[36,87] qui se forment dans la décharge. D'autres outils de diagnostic permettent d'observer les nombreuses espèces présentes. Le couplage de la spectrométrie de masse avec des sources plasmas à pression atmosphérique montre la présence d'autres espèces[88] :

- Ions positifs : H_2^+, H_3O^+, CO_2^+, CO^+, C^+, N_2^+, NO^+, N^+, O_2^+, ...
- Ions négatifs : H_3O^-, OH^-, $(OH)O^-$, CO_3^-, NO_2^-, NO_3^-, O_2^-, O^-, O_3^-, …

Ainsi les plasmas de dioxygène montrent un grand effet bactéricide, cependant les résultats dépendent fortement des conditions expérimentales[2]. Nelson et Berger[89] obtiennent

Licence CC BY-NC-ND 3.0

un taux d'abattement de 3,5 log10 pour 5 minutes de traitement avec une puissance appliquée au plasma de 200 W alors que Frazer *et al.*[90] n'obtiennent pas d'abattement pour une puissance inférieure à 300 W et 15 minutes de traitement.

L'élimination des contaminants par plasma froid dépend majoritairement du temps d'exposition du substrat, plus le temps d'exposition est long plus les dommages causés aux micro-organismes sont importants[91]. Il est possible d'améliorer le rendement en réalisant des mélanges de gaz, en introduisant de l'air à un gaz inerte par exemple[92]. Les effets d'un plasma froid généré par un stylo plasma basse fréquence sur des bactéries *E. coli* pour deux durées de traitement et pour un mélange de gaz sont représentés Figure I-14.

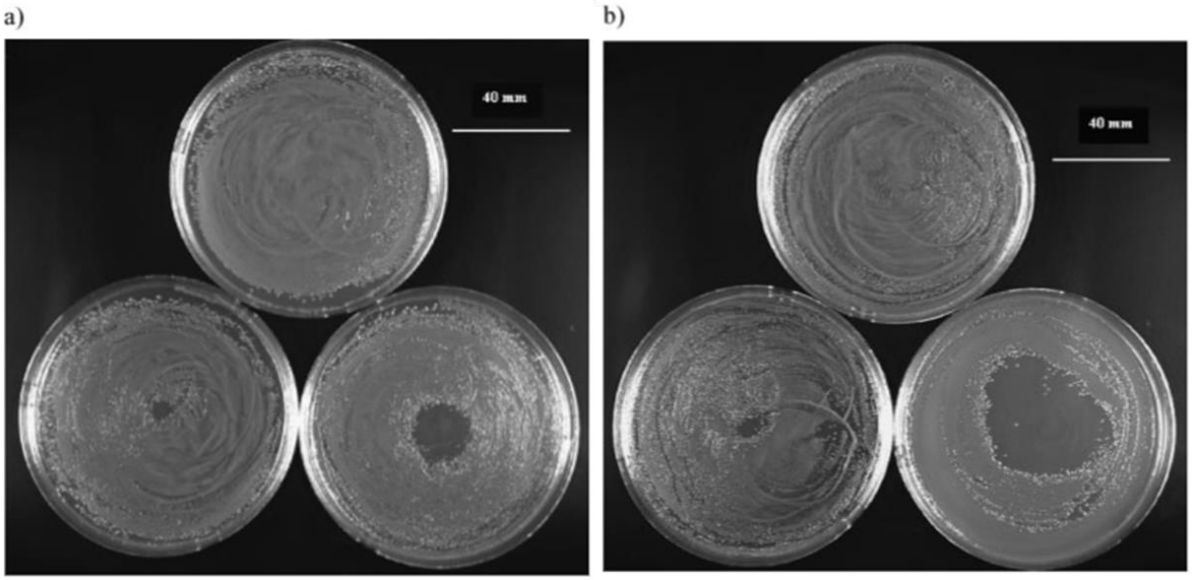


Figure I-14 : Photographies de boites de Pétri montrant les effets de la durée du traitement et du gaz choisi sur des bactéries *E. coli*. a) hélium, b) hélium + 0,75% O_2. Les témoins sont les boites de Pétri du haut. Les boites de Pétri traitées pendant 30 s (gauche) et 120 s (droite) sont en bas [92].

Les témoins prouvent la croissance uniforme des bactéries *E. coli* sur toute la surface. Les essais en bas à gauche sur la Figure I-14 a et b montrent une petite zone de traitement grâce aux effets du plasma appliqué pendant 30 secondes. Cette zone s'agrandit pour les essais en bas à droite sur la Figure I-14 a et b pour des traitements de 120 secondes. De plus, pour un temps de traitement de 120 secondes la surface traitée est plus importante pour un mélange d'hélium et de O_2 (Figure I-14b, en bas à droite) que pour l'hélium seul (Figure I-14a, en bas à droite), donc l'ajout de O_2 même en petite proportion (0,75 %), permet d'accroitre l'efficacité du traitement.

I.2.2.5. Mécanismes des agents actifs sur les microorganismes

L'inactivation bactérienne est principalement due aux UV et aux espèces chimiques du plasma. Comme vu précédemment, l'efficacité des UV a été controversée dans la littérature, cependant, de plus récentes études mettent en avant la synergie des UV et des espèces réactives[93]. En effet, les rayons UV pourraient causer des dommages sur l'ADN des bactéries et les espèces actives du plasma jouent un rôle de gravure[93]. La photo désorption est induite

Licence CC BY-NC-ND 3.0

par les UV, ils rompent les liaisons chimiques du micro-organisme pour conduire à la formation de composés volatils qui sont généralement de petites molécules comme CO et CH. La gravure résulte de l'adsorption des espèces réactives du plasma sur les bactéries qui subissent ensuite des réactions chimiques pour former des composés volatils (H_2O, CO_2,…). La Figure I-15 illustre ces mécanismes.

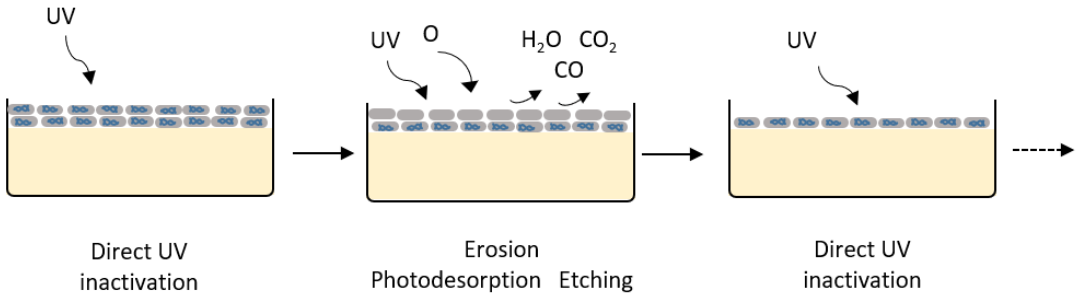


Figure I-15 : Schéma des mécanismes prédominants à chaque étape de l'inactivation bactérienne d'après [93]

Les membranes cellulaires contenant des acides gras insaturés et des molécules de protéines peuvent facilement être détruites en raison des effets des espèces de l'oxygène (O, O_2, O_3,…)[94]. Ces espèces très réactives sont capables de casser les liaisons C-C ou C-H. Les particules à courte durée de vie, telles que les espèces chargées et l'oxygène O, disparaissent rapidement en raison des collisions au sein du plasma. Ces collisions entre l'oxygène O et les molécules O_2 peuvent entrainer la production d'ozone. La demi-vie des molécules d'ozone à 20°C peut aller jusqu'à 3 jours, elles ont suffisamment de temps pour s'éloigner de la décharge et atteindre la surface de l'échantillon. Enfin, les effets létaux sont largement attribués à l'érosion chimique, c'est-à-dire aux dommages causés à la paroi cellulaire ou à la membrane[95].

I.2.3. Bilan

Différents types de micro-organismes existent tels que les bactéries, les champignons ou encore les spores. Ils peuvent être éliminés par de nombreux procédés usuels comme l'autoclave, les agents chimiques mais aussi thermiquement. L'élimination des micro-organismes porte plusieurs appellations suivant son efficacité : décontamination, désinfection ou stérilisation. De nouveaux procédés, dont ceux utilisant un plasma, ont été développés pour des applications antibactériennes. Le plasma à pression atmosphérique peut être généré avec des générateurs fonctionnant à la basse fréquence, en radio fréquence ou avec des micro-ondes. Ces plasmas sont caractérisés par leurs températures d'excitation et de gaz ainsi que leur densité électronique qui varient suivant les sources et les types de plasma. Les agents actifs des plasmas pour l'inactivation bactérienne sont les UV et les espèces réactives. Même si le rôle de ces agents actifs a été controversé, il semblerait qu'ils aient une action conjointe. Les paramètres les plus influents sur l'efficacité du traitement semblent être le temps d'exposition et la nature du gaz utilisé. Une grande disparité des résultats de décontamination par plasma issus de la littérature peut être constatée. Elle peut être due aux différents procédés utilisés mais aussi au protocole bactérien mis en place. En effet, la répétabilité des résultats et l'utilisation d'échantillons témoins est primordiale en travaillant avec des espèces vivantes. Cependant, ces protocoles ne sont pas toujours bien précisés.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

La photocatalyse peut également être utilisée pour l'inactivation bactérienne. Pour cela, un matériau aux propriétés photocatalytiques est exposé aux UV afin de créer des réactions d'oxydation et de réduction à sa surface pour éliminer les polluants. Cet effet peut donc être couplé à l'action d'un plasma afin d'accroitre l'inactivation bactérienne [96]. De plus, les sources plasma utilisées pour l'inactivation bactérienne peuvent également être utilisées pour la réalisation de matériaux photocatalytiques.

I.3. Dépôts de TiO_2 pour la désinfection

Les oxydes et les sulfures comme TiO_2, ZnO, CeO ou encore ZnS sont couramment utilisés comme photocatalyseurs pour des applications de désinfection ou de dépollution. TiO_2 est largement utilisé en raison de ses performances et de son faible coût. Le TiO_2 est aussi employé sous forme de particules en tant que pigment dans des peintures, crèmes solaires et dentifrices ou sous forme de couches minces dans les domaines de la microélectronique, de l'optique ou de la dépollution de milieux aqueux ou aériens par exemple.

I.3.1. Propriétés de TiO_2

Le dioxyde de titane fait partie de la famille des semi-conducteurs à large bande interdite, il possède une constante diélectrique ainsi qu'un indice optique élevés et des propriétés photocatalytiques, ce qui justifie son utilisation dans de nombreux domaines. Ces propriétés sont données par sa structure cristallographique. Trois polymorphes existent, le rutile, l'anatase et la brookite, cependant, seuls l'anatase et le rutile sont largement étudiés en raison de leurs propriétés[97–99].

Les phases anatase et rutile ont toutes les deux des structures quadratiques constituées par un arrangement d'octaèdres TiO_6, comme le montre la Figure I-16.

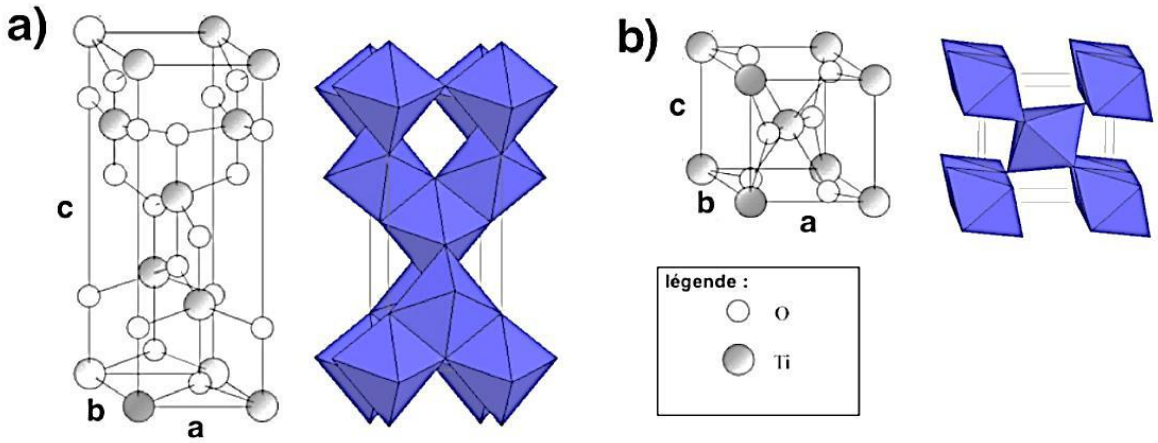


Figure I-16 : Représentation schématique des structures cristallographiques de TiO_2, (a) anatase, (b) rutile [100]

Le rutile est la forme la plus abondante puisqu'il est thermodynamiquement le plus stable dans des conditions normales de températures. Cependant, lorsque la taille de grain diminue jusqu'à l'échelle nanométrique, l'anatase devient la phase la plus stable. À 600°C, l'anatase et la brookite se transforment irréversiblement en rutile[101]. Il existe une différence d'énergies de bande interdite entre la structure rutile (3,0 eV) et l'anatase (3,2 eV). Le TiO_2 possède un indice de réfraction de 2,5 à 2,9 selon qu'il est cristallisé sous forme anatase ou rutile respectivement [102–104].

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Le TiO_2 est reconnu pour ses applications photocatalytiques. La photocatalyse est le résultat de l'excitation du photocatalyseur par un rayonnement lumineux d'une longueur d'onde inférieure à son gap donc dans le domaine des UV. À la suite de l'excitation, un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction ce qui crée un site d'oxydation (un trou h+) et un site de réduction (électron e-). Des radicaux libres sont créés à la surface du matériau et réagissent ensuite avec les molécules organiques (polluants) pour former des produits inoffensifs (H_2O, CO_2, …), (Figure I-17).

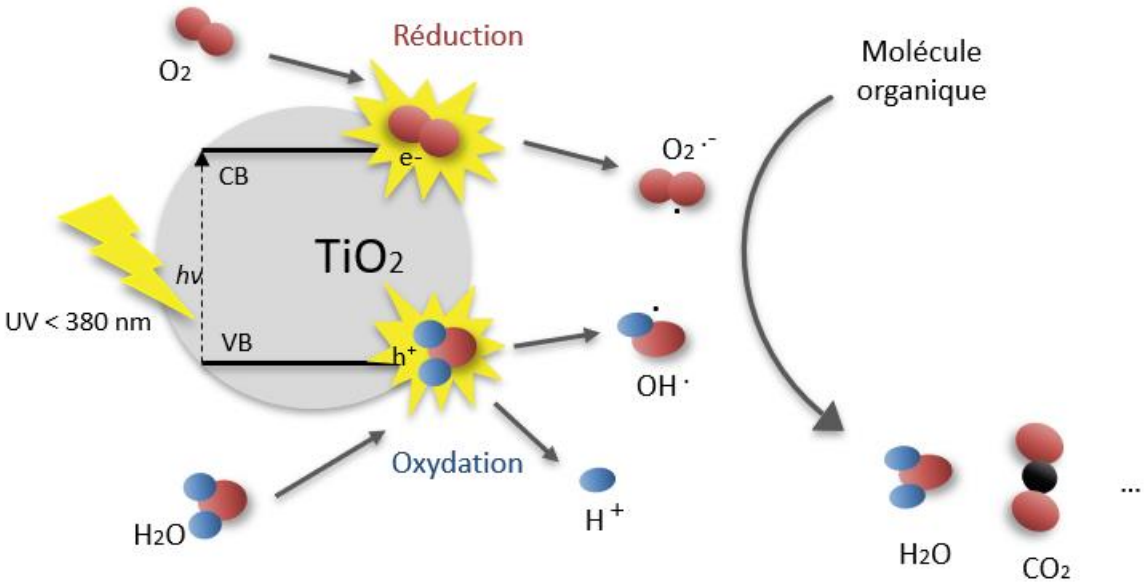


Figure I-17 : Représentation de la création des porteurs excités dans une particule de semi-conducteur d'après [105]

Afin d'obtenir une bonne activité photocatalytique, le TiO_2 doit être cristallisé car une forme amorphe présente une activité moindre, voire nulle[106]. Selon la littérature, la phase anatase est la plus active en photocatalyse grâce à la mobilité accrue des paires électrons/trous[107]. Cependant, un mélange de phase anatase-rutile peut présenter de meilleures performances que l'anatase seule[108,109]. L'activité du photocatalyseur peut également être influencée par le nombre de sites actifs qui augmentent les réactions des espèces à la surface. Celui-ci dépend de la surface spécifique et donc de la porosité du matériau. Il a aussi été démontré que l'activité augmente avec la porosité ouverte[110]. Afin de l'augmenter, il est possible de contrôler la rugosité de surface, la porosité ou encore la microstructure[111,112].

I.3.2. TiO_2 pour la désinfection et la dépollution

De nombreuses études de dépollution par photocatalyse avec TiO_2 ont été réalisées. Les premières études ont porté sur la décontamination de l'eau, puis de l'air [113,114]. *A priori*, la photocatalyse en phase gaz est plus facile grâce à une meilleure diffusion des réactifs vers la surface et une absorption des UV négligeable par l'air comparativement à l'eau [115]. Des travaux de synthèse récapitulant les études et les molécules traitées ont été réalisés[116,117]. Ces travaux montrent qu'une très grande partie des familles des molécules organiques, comme les alcanes, alcools, cétones, alcènes, cycles aromatiques ou encore les composés chlorés, sont dégradées sous l'action de TiO_2. La réactivité dépend également des conditions de préparation du TiO_2 et du milieu réactionnel pour la destruction des composés organiques :

Licence CC BY-NC-ND 3.0

- l'épaisseur maximale de TiO_2 à utiliser est de 300 nm, au-delà les UV sont totalement absorbés avant d'avoir atteint cette profondeur et les paires électrons/trous formées trop profondément se recombinent avant d'atteindre la surface où elles pourraient réagir [115],
- l'absence totale d'eau est néfaste à la photocatalyse car les radicaux $OH^{\bullet}$ sont nécessaires [118,119],
- les molécules les plus aisées à dégrader sont les cycles aromatiques puis les alcènes et les alcanes donc plus la densité électronique sur le carbone est importante, plus il est susceptible d'être dégradé par photocatalyse[120],

Bien que l'efficacité de la photocatalyse avec TiO_2 et la lumière naturelle sur les molécules organiques soit remarquable, le traitement peut être amélioré en couplant cette technique à un plasma froid. Pour le traitement du méthanol dans l'air, le couplage plasma froid/photocatalyse montre un effet de synergie principalement attribué à l'ozone généré par le plasma qui améliore la production des radicaux hydroxyles bénéfiques à la photocatalyse[121–123]. Lee *et al.*[124] se sont intéressés à la décomposition du benzène en CO_2 et H_2O avec un plasma et par photocatalyse avec TiO_2. Ils obtiennent un taux de conversion du benzène après 90 minutes équivalent à 20 % pour la photocatalyse seule, 30 % pour le plasma seul et 50 % en couplant les deux procédés. L'efficacité du couplage plasma/TiO_2 a également été prouvé sur d'autres molécules organiques telles que le toluène, l'ethylbenzène ou encore le o-xylène. Les résultats de ces travaux de recherche montrent une augmentation de l'efficacité mais également une diminution de la production des sous-produits intermédiaires grâce au TiO_2[4,125].

La photocatalyse avec TiO_2 a également été employée pour éliminer les organismes pathogènes, notamment les bactéries, les virus, les champignons ou encore les algues. La première étude portant sur l'inactivation photocatalytique des bactéries a été réalisée en 1985 en utilisant TiO_2-Pt (10 % de Pt) comme photocatalyseur pour éliminer des cellules microbiennes dans l'eau[126]. Depuis, d'autres études ont été réalisées avec TiO_2 sous irradiation solaire par exemple et montrent une inactivation bactérienne (*E. coli*) en 5h de traitement [127]. La photocatalyse avec TiO_2 a été étudiée par différents auteurs et permet d'inactiver un grand nombre de micro-organismes différents (Tableau I-2).

Tableau I-2 : Liste non exhaustive d'organismes pathogènes dégradés par photocatalyse sur TiO_2

Bactéries	*Escherichia coli* [128]
	Lactobacillus helveticus [129]
Enzyme	*Horseradish peroxidase* [130]
Algue	*Chlorella vulgaris* [126]
Virus	*Bacteriodies fragilis* [126]
Cellules cancéreuses	*HeLa* [131]
	U 937 [132]

Le mode d'action bactéricide de TiO_2 est étudié depuis 1988 [133]. Dans cette première étude, les auteurs ont estimé que l'inactivation était due à la diminution de l'activité respiratoire

Licence CC BY-NC-ND 3.0

des bactéries et ont supposé une destruction de la paroi cellulaire. Depuis, plusieurs auteurs pensent que la modification de la paroi cellulaire par UV/TiO_2 est la principale cause de l'inactivation bactérienne[134–136].

Sur le même principe que la dépollution de l'eau ou de l'air, la désinfection par photocatalyse peut être améliorée en ajoutant un source plasma[3,137]. Lee *et al.*[3] ont utilisé un jet plasma à pression atmosphérique excité par micro-ondes (uAPPJ) couplé à un dépôt de TiO_2 afin d'étudier l'inactivation de *S.mutans* en phase aqueuse. Ils ont réalisé cette étude pour 3 configurations : plasma uAPPJ d'argon, plasma uAPPJ d'argon + H_2O_2 (3.0%) et plasma uAPPJ argon + eau distillée. Ensuite une couche mince de TiO_2 a été ajoutée afin de comparer les résultats. Ces derniers sont représentés sur la Figure I-18.

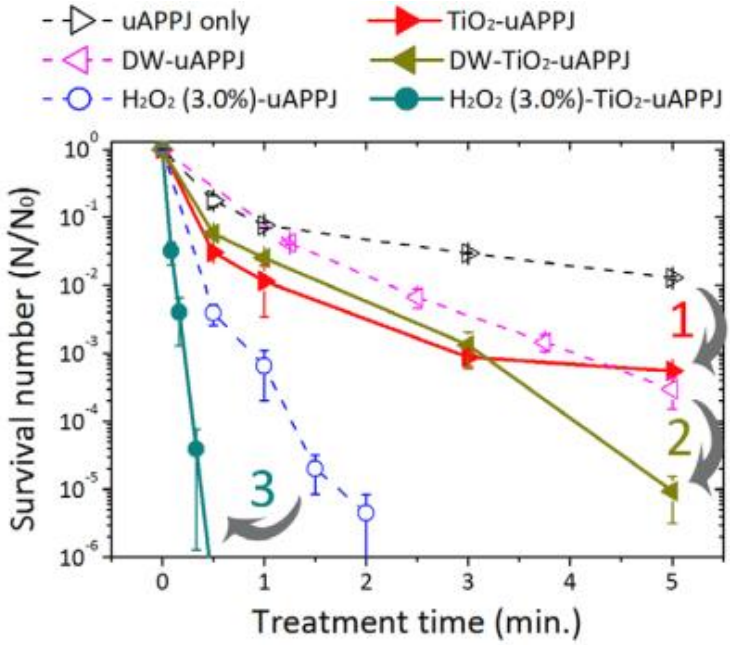


Figure I-18 : Évolution du nombre de survivant en fonction du temps en présence ou non de TiO_2. uAPPJ, 4W, 3L.min^{-1}.[3]

Pour la configuration avec un plasma d'argon, le nombre de survivants passe de 0,02 pour le plasma seul à 10^{-3} en ajoutant le dépôt de TiO_2 pour 5 minutes de traitement. Cette amélioration due au TiO_2 est aussi notable pour les 2 autres configurations. L'ajout de H_2O_2 diminue le nombre de survivants puisque couplé avec TiO_2, seulement une fraction égale à 10^{-6} subsiste après 30 secondes de traitement.

L'efficacité de l'ajout de TiO_2 dépend fortement de son activité photocatalytique, elle-même dépendante de sa structure, de sa morphologie et donc de son mode d'élaboration.

I.3.3. Méthodes d'élaboration de TiO_2

De nombreux procédés d'élaboration de dioxyde de titane existent. Ces procédés peuvent être classés en plusieurs catégories : les synthèses par voie humide et par voie sèche.

Dans la catégorie des synthèses par voie humide, les principaux procédés utilisés sont le procédé sol-gel et le procédé hydrothermal [138–140]. La technique sol-gel reste la technique la plus couramment employée. Elle est composée de deux étapes : l'hydrolyse puis la condensation d'un précurseur moléculaire (alkoxyde de titane ou un sel inorganique). Le polymorphe le plus souvent obtenu par cette technique est l'anatase. Ce processus a l'avantage de se produire à basse température et d'être simple de mise en œuvre, cependant

Licence CC BY-NC-ND 3.0

des problèmes de résistance mécanique des revêtements ont été relevés à cause de la fragilité de leur matrice. Enfin, les procédés par voie humide sont largement utilisés mais créent des effluents chimiques à retraiter.

La voie sèche englobe les techniques de synthèse en phase gazeuse. Les dépôts peuvent être réalisés par dépôt physique en phase vapeur (PVD) et par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Les deux techniques de dépôts physiques principalement utilisées sont la pulvérisation cathodique et l'ablation par laser pulsé PLD (Pulsed Laser Deposition). Parallèlement les trois techniques chimiques utilisées sont la CVD dite classique, le dépôt de couches atomiques ALD (Atomique Layer Deposition) et aussi la PECVD [141]. Les techniques de CVD et PECVD sont décrites dans les parties suivantes.

I.3.3.1. Principe du dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une méthode de dépôt permettant la croissance de couches minces à la surface d'un substrat. Le principe repose sur une réaction chimique impliquant des composés initialement à l'état gazeux qui sont ensuite dirigés vers un substrat pour former le matériau voulu, de nature cristalline ou amorphe. Le dépôt se réalise en plusieurs étapes, à savoir :

- le transport des espèces par diffusion ou convection vers le substrat,
- l'adsorption et la diffusion des espèces sur le substrat,
- la réaction chimique, menant à la germination de clusters qui participent à la construction de la couche mince,
- la désorption des sous-produits et des réactifs n'ayant pas réagi.

Différents paramètres tels que la nature et les débits de gaz, la température du substrat ou encore la pression dans la chambre de réaction permettent de contrôler la morphologie et le caractère cristallin du dépôt.

Dans ce procédé, il est nécessaire d'appliquer une source d'énergie afin de provoquer les réactions chimiques. Cette énergie peut être thermique ou électromagnétique. Dans le cas d'une activation électromagnétique, c'est une CVD assistée par plasma ou PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition).

I.3.3.2. Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

Le principal avantage du procédé PECVD est d'abaisser la température de dépôt comparativement à la CVD. L'énergie provenant des collisions entre les espèces du plasma est suffisante pour l'activation de la réaction chimique. L'assistance plasma sur le procédé de CVD permet d'obtenir de grandes cinétiques de dépôts allant jusqu'à la dizaine de nanomètres par seconde.

Les systèmes PECVD permettent d'effectuer des dépôts en mode « direct » ou en mode « indirect ». En mode « direct », le substrat est placé dans la zone active du plasma, c'est-à-dire qu'il est en contact avec les espèces les plus réactives comme les radicaux et les espèces chargées. En revanche, en mode « indirect » le substrat est soumis à la post-décharge et non au plasma. La post-décharge est une zone où les espèces chargées sont généralement absentes et les neutres sont prédominants. La maitrise des propriétés du dépôt est considérée comme plus aisée en mode indirect[142].

Licence CC BY-NC-ND 3.0

La majorité des procédés de PECVD fonctionnent à basse pression, néanmoins l'utilisation des systèmes à pression atmosphérique (AP-PECVD pour Atmospheric Pressure PECVD) comme les systèmes DBD ou les torches est plus avantageuse grâce à la diminution des coûts des installations liée à l'absence du groupe de pompage et du temps de procédé. De nombreux types de couches minces peuvent être réalisés grâce à la PECVD telles que SiC, Ti(Al)N, SiO_2 ou TiO_2 par exemple.

I.3.4. Croissance des couches minces de TiO_2 par PECVD

I.3.4.1. Précurseurs à base de titane

Pour la synthèse de dioxyde de titane par CVD, plusieurs précurseurs peuvent être utilisés : les précurseurs inorganiques et les précurseurs organométalliques.

Le tétrachlorure de titane a longtemps été utilisé comme précurseur bien qu'il impose certains inconvénients tels que son importante réactivité avec O_2 et H_2O qui libère de l'acide chlorhydrique HCl, ou encore la contamination du matériau à revêtir par le chlore, mais aussi l'emploi d'oxygène ou d'eau en plus du tétrachlorure de titane pour la formation de TiO_2 [143,144].

Des précurseurs organométalliques tels que les alcoxydes de titane peuvent être utilisés. La formule générale de ces derniers est sous la forme $Ti(OR)_4$ en considérant R comme une chaine carbonée.

Différents alcoxydes ont été comparés en fonction de leur pression de vapeur saturante et de leur température d'ébullition. Le tétraisopropoxyde de titane est celui qui a été choisi dans différents travaux [8,9,141,145], en raison d'une pression de vapeur la plus élevée de tous et de sa température d'ébullition modérée (92°C à 670 Pa)[8]. Ce précurseur sera noté TTIP par la suite.

I.3.4.2. Microstructures des dépôts obtenus par AP PECVD

Le but de cette partie est de mieux comprendre les relations entre les sources PECVD, les conditions de dépôt et les propriétés des couches minces obtenues. Dans l'optique d'applications photocatalytiques, il est important de contrôler la morphologie et la structure cristalline du dépôt. Une grande surface spécifique et une structure cristalline majoritairement composée d'anatase sont à privilégier.

La morphologie du dépôt dépend essentiellement du mode de croissance. Elle peut être influencée par les conditions opératoires telles que la température du substrat, la pression ou encore la composition du plasma[146].

Les couches peuvent se former selon deux phénomènes en compétition : une croissance par réactions de surface et un dépôt de particules formées dans le plasma. Le dernier mécanisme peut être contrôlé par les propriétés de la phase plasma (nature des espèces, temps de séjour). Cependant, des études montrent que la réactivité de la décharge à la pression atmosphérique est si importante que la formation de particules est quasiment inévitable[38]. En général, les couches cristallines obtenues sont sous forme colonnaire qui résulte d'un assemblage de nanoparticules ou de formes prismatiques. L'assemblage de ces dernières forme des microstructures telles que présentées sur la Figure I-19.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

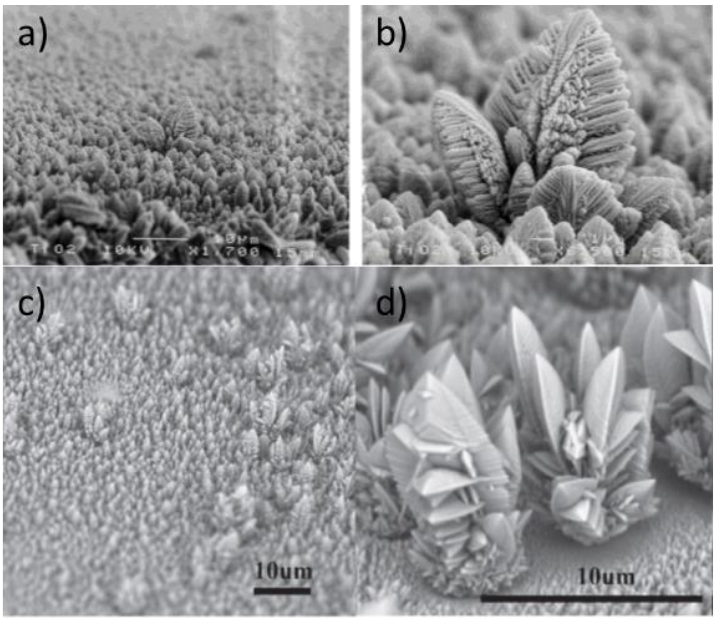


Figure I-19 : Comparaison clichés SEM obtenus par Goosens *et al*[147] et Wang *et al*[148]

Le dépôt peut également se former en tapis de particules sans organisation remarquable (Figure I-20). Pour cette morphologie, certains auteurs ont pu observer des couches relativement épaisses de l'ordre de 40 µm environ réalisées avec une torche DBD RF[149].

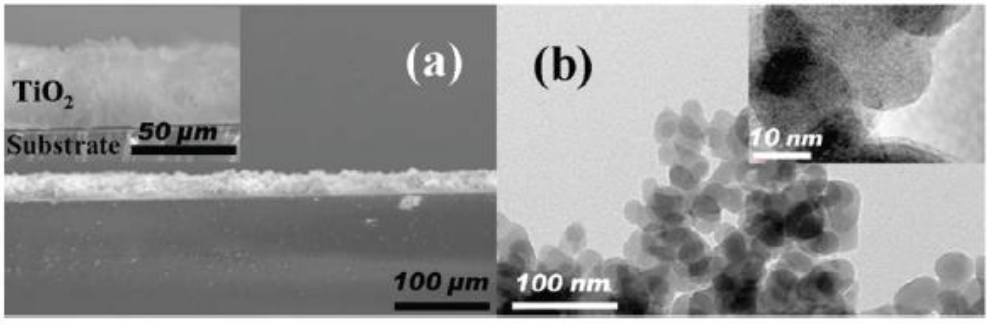


Figure I-20 : Couche de dioxyde de titane (a) observation en coupe transverse par MEB-FEG et (b) observation par MET : mise en évidence d'un édifice d'architecture agglomérée à l'échelle nanométrique[149]

La cristallisation des dépôts peut varier en fonction des conditions opératoires. L'augmentation de la proportion d'oxygène dans le plasma permet de favoriser la phase anatase et donc la cristallisation. Liu *et al* [34] ont fait varier le débit de dioxygène entre 0 et 300 sccm et ont montré que la cristallisation augmente avec la quantité dioxygène. Pour obtenir des dépôts cristallisés, le substrat peut également être chauffé in situ. Dans d'autres cas, un post-traitement thermique peut être réalisé pendant une heure entre 300 et 450 °C afin d'obtenir la phase anatase[37,150]. Des études relèvent des films cristallisées sans pour autant devoir chauffer le substrat, comme par exemple Wang *et al.*[148] qui utilisent une torche APPJ RF et qui obtiennent une couche cristallisée composée d'anatase et de rutile. Il est probable que la cristallisation soit due au chauffage par le plasma durant le processus d'élaboration[35].

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Néanmoins, d'autres auteurs travaillant à faible puissance, donc une faible température du plasma, réussissent également à obtenir des couches cristallisées sans chauffer le substrat[33]. La température n'est donc pas le seul facteur à prendre en compte et les réactions en phase gaz pourraient avoir un rôle non négligeable dans le phénomène de cristallisation. Ahn *et al.* ont montré que l'addition de O_2 permet de diminuer la température nécessaire à la cristallisation de TiO_2[145].

La cristallinité des couches dépend donc principalement du procédé et des conditions opératoires, cependant il existe des méthodes pour l'améliorer, comme le recuit. Les paramètres du procédé utilisés tels que la puissance, les débits ou encore la distance entre le substrat et la sortie du plasma peuvent influencer la microstructure et la cristallinité.

I.3.5. Influence des paramètres de dépôt sur la microstructure des couches minces de TiO_2

La microstructure des couches minces de TiO_2 peut être influencée par de nombreux paramètres comme la nature du gaz et son débit, la puissance injectée ou encore la distance buse-substrat.

La distance buse–substrat est l'un des paramètres-clés concernant la microstructure des couches minces. La formation de particules au sein de la décharge est quasiment inévitable mais il est possible de limiter ce processus en ajustant cette distance. L'objectif est de limiter le temps de séjour des espèces dans le plasma et ainsi éviter les phénomènes de nucléation homogène. La distance doit donc être réduite autant que possible.

Plusieurs études se sont intéressées à la variation de l'épaisseur de la couche avec la distance, notamment Sébastien Olivier dans ses travaux de thèse[151]. Un système développé par AcXys Technologies a été utilisé. Ils ont fait varier la distance entre la sortie de cette torche et le substrat. Ce dernier est un wafer de silicium. Les résultats sont présentés sur la Figure I-21.

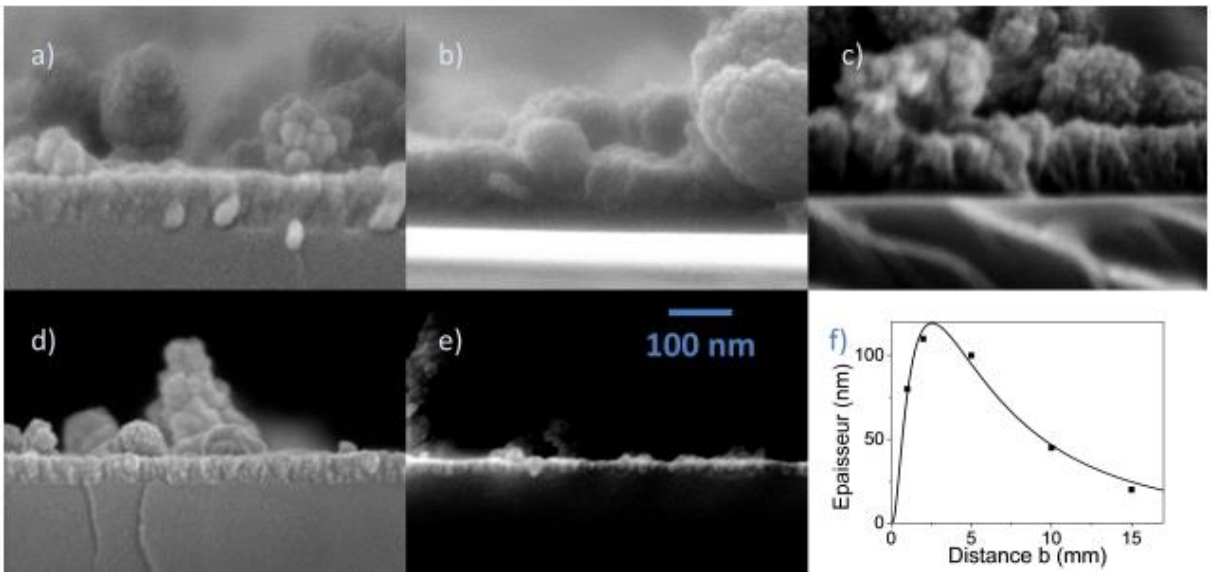


Figure I-21 : Évolution de l'épaisseur de la couche mince pour des conditions opératoire de 600 W et 30 slm, distance égale à a) 1mm, b) 2 mm, c) 5 mm, d) 10 mm, e) 15 mm et f) graphique représentant l'évolution de l'épaisseur en fonction de la distance[151]

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Un maximum d'épaisseur d'environ 100 nm est obtenu pour une distance de 2 mm. Mais dans la pratique, une si petite distance n'est pas facile à mettre en place pour des raisons d'amorçage ou de stabilité du plasma.

La variation de la puissance joue également un rôle important dans l'optimisation du dépôt. La puissance injectée dans le plasma est responsable du taux de dissociation et de fragmentation du précurseur. Elle doit donc être suffisante mais pas excessive pour limiter les collisions des espèces qui sont à l'origine de la formation de poudre[152,153]. Les réactions dans le plasma sont généralement limitées par l'étape la plus lente. Pour les faibles puissances, le nombre d'espèces réactives créées dans la décharge est le facteur limitant. Au contraire, à haute puissance, la fragmentation du précurseur est rapide donc la croissance se trouve limitée par le transport des espèces jusqu'au substrat[154]. À puissance élevée, l'énergie transférée au substrat augmente donc la température de substrat sera plus haute et permettra une meilleure cristallisation des couches minces.

Le choix de la nature des gaz plasmagènes acheminant le précurseur et de leurs débits dépendent de l'application voulue. L'argon est principalement utilisé comme gaz plasmagène. Le dioxygène peut être utilisé en gaz additionnel. La maitrise des débits du précurseur et du gaz plasmagène est importante afin de contrôler la microstructure. Un grand débit de gaz plasmagène permet de diluer efficacement le précurseur, limite la nucléation homogène[155] et peut évacuer les poudres qui n'ont pas adhérées au substrat. Cela permet aussi de diminuer le transfert thermique vers le substrat, donc la température du substrat diminue avec l'augmentation du débit. Enfin, plus le débit de gaz porteur de précurseur est grand, plus il y a formation d'agglomérats et plus le débit est faible plus la vitesse de croissance du dépôt est lente.

Tous les paramètres cités ont une influence sur la morphologie et la cristallinité des dépôts mais aussi sur la température de surface du substrat placé en face du plasma.

La température de surface du substrat est un facteur très influant pour la cristallinité de la couche. La plupart des couches minces de TiO_2 subissent un recuit post-dépôt afin de les cristalliser. Peu d'études dans la littérature font le lien entre la température du substrat et la microstructure des couches réalisées à pression atmosphérique. Cependant une étude réalisée avec une torche plasma à pression atmosphérique par S. Olivier[151] a mis en avant l'évolution de la microstructure de la couche en fonction de la température du substrat. Cette dernière a été mesurée à l'aide d'un thermocouple à la surface du substrat. La morphologie des couches en fonction de la température est représentée sur la Figure I-22.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

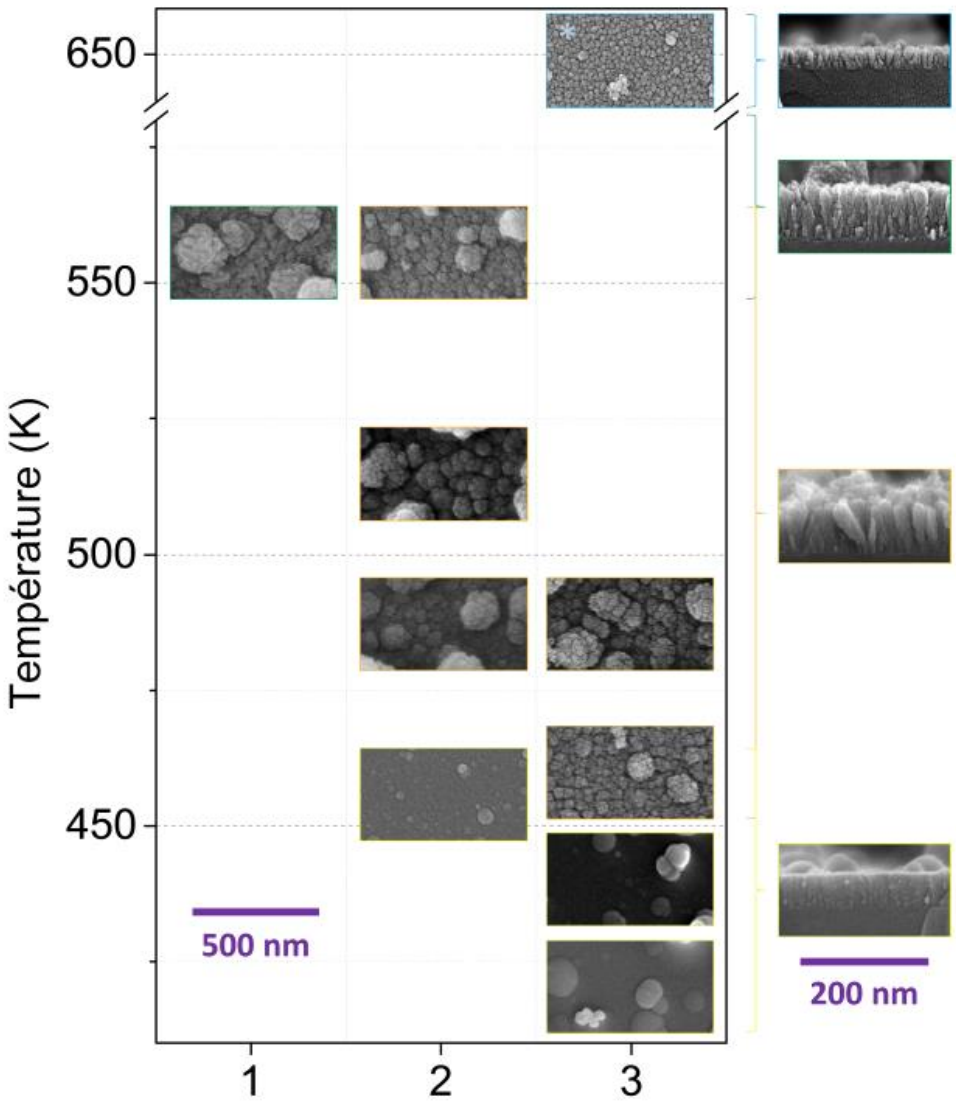


Figure I-22 : Évolution de la microstructure de la couche mince en fonction de la température et des conditions expérimentales, 1) 1000W et 30 slm d'azote , 2) 1000W et 50 slm d'azote et 3) 600W et 30 slm d'azote[151]

Dans cette étude, les caractérisations des dépôts par microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectrométrie Raman permettent de délimiter 3 gammes de température et donc 3 microstructures de couche mince. En dessous de 460 K, les dépôts sont peu ou pas cristallins, entre 460 K et 560 K, la croissance est colonnaire et faiblement cristalline, au-delà de 560 K, la croissance est toujours colonnaire mais plus structurée et plus cristalline.

I.3.6. Détermination de la température du substrat

La connaissance de la température du substrat est un point-clé dans les domaines d'application visés. Dans le domaine du traitement antibactérien, les dommages causés par le plasma doivent être principalement dus aux espèces oxydantes et non par un effet thermique. Par exemple, dans le domaine agroalimentaire, une température trop élevée pourrait altérer les qualités nutritionnelles, sensorielles et gustatives des produits à traiter. Concernant le dépôt des couches minces, la température du substrat permet de contrôler la morphologie et

Licence CC BY-NC-ND 3.0

la structure des films. Cette température peut être déterminée à l'aide de divers dispositifs de mesure ou estimée grâce à des simulations numériques.

I.3.6.1. Mesure de la température du substrat

Les températures mesurées dépendent principalement de la puissance injectée, de la distance, du débit et du type de source plasma utilisé. La stabilisation de la température peut être atteinte dans les premières minutes qui suivent la mise en fonctionnement du plasma, cependant ce temps varie selon la nature du substrat exposé.

Les premières techniques utilisées pour comprendre les phénomènes thermiques dans les plasmas sont les sondes calorimétriques en 1978[156]. C'est une sonde composée d'acier inoxydable munie d'un thermocouple qui mesure le flux de chaleur dans le plasma. À la suite de ces premiers essais, d'autres sondes calorimétriques de plus en plus performantes[157], ont été utilisées.

Deux principaux types de mesure existent, les méthodes intrusives et non intrusives qui présentent chacune des avantages et des contraintes. Les mesures de température non intrusives sont basées sur la mesure du rayonnement émis, donc cette mesure peut être réalisée à distance[158]. Elles sont réalisées avec des pyromètres fonctionnant comme un capteur de température en faisant la conversion de l'énergie infrarouge émise par la surface sondée en un signal électrique. Ces mesures dépendent des caractéristiques de la surface, elles peuvent être perturbées par les interférences dues aux réflexions, transmissions ou par d'autres émissions parasites[159]. Plusieurs équipes ont choisi d'utiliser une méthode non intrusive pour réaliser des mesures de température[159,160]. Lamara *et al.*[159] travaillent avec un dispositif composé d'un générateur micro-ondes à 2700 W et une pression de $1{,}6.10^4$ Pa. Les mesures de température ont été réalisées avec un pyromètre infrarouge Williamson. Ils ont pu relever des températures comprises entre 1100 et 1190 K pour des positions du porte-échantillon variant de 14 à 90 mm par rapport à la sortie du plasma. Les mesures non intrusives ne peuvent pas toujours être mises en œuvre à cause par exemple de l'encombrement autour du substrat ou de l'incompatibilité avec les hublots conventionnels en verre borosilicate utilisés sur les réacteurs [161]. Pour ces raisons, des mesures intrusives, à l'aide de thermocouple, sont réalisées dans certains cas[161–163]. Ma *et al.* [163] utilisent une décharge micro-ondes Ar/O_2, avec une puissance comprise entre 88 et 231 W et un débit fixe de 3165 cm^3/min. Les mesures expérimentales ont été réalisées avec un thermocouple positionné sur le substrat. Les températures relevées sont comprises entre de 293 et 313 K en fonction du temps d'exposition (0 à 15 s) et de la puissance injectée. Des températures comprises entre 420 et 673 K ont été obtenues avec l'utilisation d'une torche développée par AcXys Technologie [151]. Les mesures ont été réalisées avec un thermocouple placé sur un substrat aluminium de dimension 20 mm x 50 mm x 5 mm. Lors de ces mesures, la puissance était comprise entre 600 et 1000 W, la distance buse-substrat entre 20 et 50 mm et le débit d'azote entre 30 et 50 slm.

Les températures du substrat varient donc énormément suivant la puissance injectée et les procédés utilisés. Afin de mieux comprendre ces variations et de comparer ces mesures expérimentales, des modèles ont également été mis en place.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

I.3.6.2. Estimation de la température de substrat par simulation

La température de surface du substrat est principalement dépendante des transferts d'énergie causés par la décharge à laquelle le substrat est exposé. Des modélisations de sources plasmas froids ont déjà été réalisées, cependant les auteurs se sont principalement intéressés à la répartition des champs électromagnétiques et aux écoulements gazeux en fonction de la géométrie des dispositifs[164].

Les études qui prennent en considération un substrat en vis-à-vis du plasma et la température de surface de ce substrat ont été réalisées en utilisant COMSOL Multiphysics [163,165]. Les réacteurs ont été modélisés, puis les transferts d'énergie (conduction et convection) et l'écoulement des fluides ont été introduits. Une attention particulière a été portée au maillage dans la zone du substrat dans le but d'améliorer la précision du calcul. Ma *et al.*[163], obtiennent des températures de substrat proches de la température ambiante avec un maximum à 304 K pour une puissance de 125 W transmise par un générateur micro-ondes (Figure I-23).

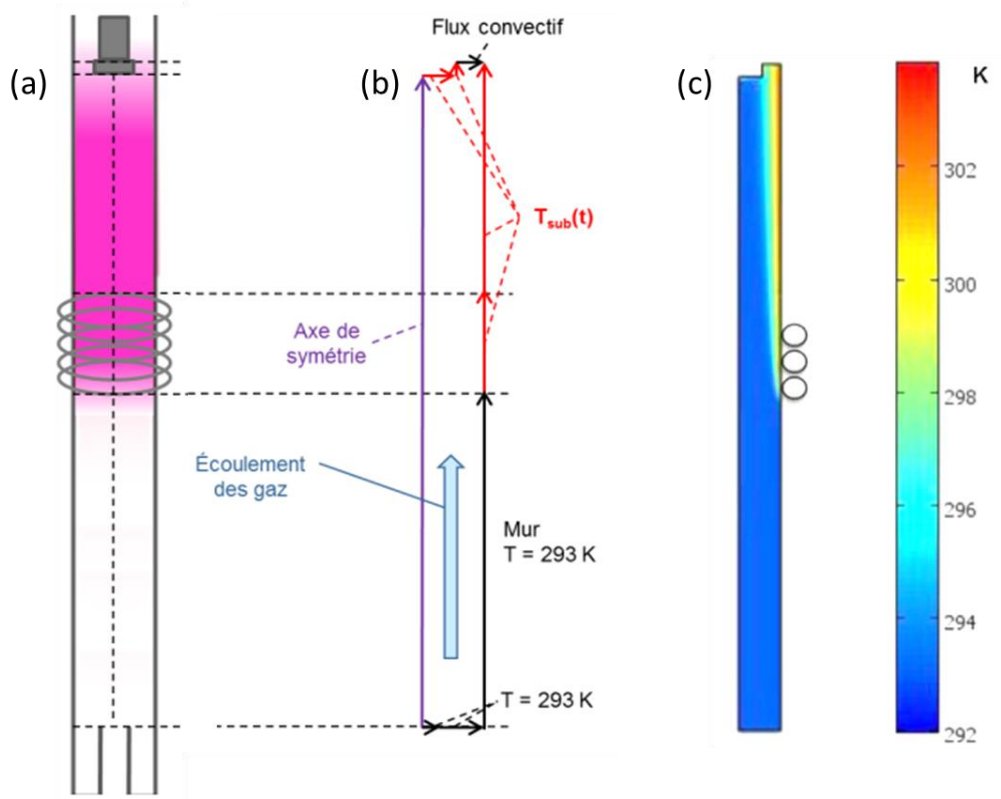


Figure I-23 : Schéma du réacteur utilisé par Ma et al, (b) conditions limites conduction/convection, (c) résultats de la simulation pour une puissance de 125 W

Shahmohammadi *et al.*[165] étudient les plasmas pour la médecine et ont également fait des modélisations des écoulements de fluide afin d'observer le transfert de chaleur. Pour cela, la sortie du plasma d'hélium est placée à environ 15 mm du substrat, la tension appliquée sur la source varie entre 3 et 6 kV. Les températures obtenues, avec une très grande précision de l'ordre du dixième de degré, sont aux alentours de 298 K et augmentent avec la tension appliquée.

Finalement, la température des substrats exposés à un plasma à pression atmosphérique est encore très peu déterminée que ce soit expérimentalement ou numériquement. Pourtant, cette information permettrait de mieux comprendre les phénomènes

Licence CC BY-NC-ND 3.0

qui se produisent à la surface du substrat comme par exemple lors des dépôts de couches minces.

Cette température va bien sûr dépendre de la source plasma et de ses propriétés. C'est pourquoi il est intéressant de faire une synthèse des caractéristiques physiques de la TIA qui est utilisée dans ce travail.

I.4. Caractéristiques physiques d'une décharge de TIA

I.4.1. Décharge de la TIA en général

La torche à injection axiale (TIA) a été développée par M. Moisan en 1993[51], pour la détection élémentaire dans des gaz. Ce type de torche est capable de dissiper de grandes puissances, car le plasma n'est pas confiné contrairement à d'autres systèmes composés de sources micro-ondes comme les cavités résonantes ou qui utilisent un tube de quartz. La TIA possède donc un grand pouvoir excitatif plus grand que celui des autres systèmes plasma micro-ondes. Dans la mesure où elle a un fort potentiel, d'autres applications ont été développées telles que le traitement de surface[5] ou bien les dépôts de couches minces[8,9].

La décharge produite par une TIA est souvent décrite en trois zones. Tout d'abord, le « dard », est constitué de deux zones : la zone d'ionisation à la base du plasma et la zone d'excitation. Il est de forme cylindrique et de forte intensité lumineuse. Le « panache » ou la post-décharge, qui est la terminaison du jet, moins intense et généralement moins stable constitue la troisième zone [66,166]. La puissance micro-ondes incidente et le débit de gaz plasmagène sont les deux paramètres opératoires susceptibles d'influencer les dimensions de la décharge. Plus la puissance micro-ondes augmente, plus le dard s'allonge, il devient majoritaire dans la décharge car le panache est plus restreint. Quand la puissance micro-ondes est diminuée, la décharge devient plus courte et fine, avec un dard fin et intense et un panache volumineux. Le débit du gaz plasmagène est également un paramètre important bien que son influence ne soit pas aussi visible que celle de la puissance micro-ondes. L'augmentation du débit du gaz plasmagène provoque l'agrandissement du panache et la contraction du dard[167–169].

Plusieurs études spectroscopiques ont été réalisées afin de déterminer les températures caractéristiques et les espèces présentes dans le plasma généré par la TIA. La température d'excitation donne des informations sur la population des états excités des atomes. Dans toutes ces études, les espèces observées sont identiques. Les raies d'argon atomique sont observables sur la gamme spectrale allant de 200 à 900 nm[66,169,170], elles sont utilisées pour déterminer la température d'excitation du plasma. Cette dernière est généralement obtenue par la méthode du tracé de Boltzmann. D'autres espèces provenant de l'air ambiant ou de recombinaisons sont également présentes telles que CO, OH, NH, N_2, N_2^+, CN ou encore NO (Figure I-24). Les espèces atomiques comme l'azote N*, l'oxygène O*, le carbone C*, et l'hydrogène H* peuvent aussi être identifiées.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

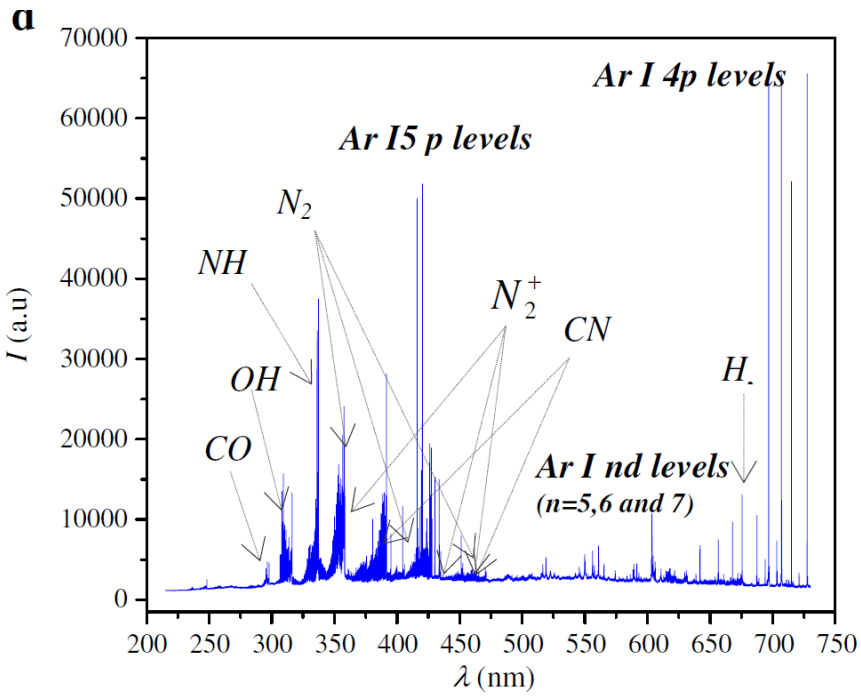


Figure I-24 : Spectre global d'émission d'un plasma d'argon d'une TIA généré à 450 W et pour un débit d'argon de 5 slpm [66]

Les grandeurs caractéristiques comme les températures de gaz et d'excitation ainsi que la densité électronique en fonction des paramètres opératoires peuvent être pris en considération afin de mieux comprendre les phénomènes de dissociation, d'ionisation ou d'excitation des espèces se produisant dans la décharge[171]. Le Tableau I-3 est une liste non exhaustive des ordres de grandeurs de T_{exc}, T_{gaz} et de la densité électronique (N_e) qui proviennent d'études utilisant la TIA.

Tableau I-3 : Liste non exhaustive des caractéristiques de la TIA selon la littérature

Références	Conditions opératoires		T_{exc} (K)	T_{gaz} (K)	N_e (m^{-3})
Moon *et al*[172]	4 L/min	550-700 W	3 000-4 500	2 600-3 600	$6,5\text{-}7,5.10^{20}$
Rincon *et al*[170]	0,75-5 L/min	450-650 W	7 000-10 000	2 400-5 500	$0,5\text{-}3,75.10^{21}$
Moon *et al*[166]	3-5 L/min	650-950 W	5 000-6 000	1 750-3 500	$5\text{-}8.10^{20}$
Chen *et al*[173]	10L/min	800-1200 W		2 000-5 500	
Gadonna *et al*[174]	0,5-7 L/min	400-700 W		1 500-3 250	10^{21}
Garcia *et al*[60]	3-7 L/min	500-900 W	7 000-8 500	1 000-2 000	$2\text{-}5.10^{21}$
Munoz *et al*[66]	0,5-5 L/min	250-650 W		2 000-5 750	$0,5\text{-}3.10^{21}$
Timmermans *et al*[70]	2-6 L/min	150-2000 W	5 200 – 5 550	1 700- 3 000	10^{21}

Les températures de gaz sont comprises entre 1000 et 5750 K en fonction des paramètres opératoires et les températures d'excitation sont comprises entre 3000 et 10 000 K. Le fait que les températures d'excitation soient supérieures aux températures de gaz confirme l'état hors ETL du plasma. Ces températures dépendent principalement de la nature

Licence CC BY-NC-ND 3.0

et du débit des gaz plasmagènes, de la puissance injectée dans la décharge. Classiquement, elles augmentent le long du dard pour ensuite diminuer le long du panache.

La littérature confirme l'importante influence des conditions opératoires sur les propriétés du plasma. Des perturbations lors de l'ajout d'un précurseur ou d'un substrat dans l'axe de la décharge peuvent donc être attendues.

I.4.2. Comportement de la décharge en présence de précurseur

Les plasmas produits à partir de gaz purs permettent peu d'applications. L'ajout de composés réactifs dans le plasma, qu'ils soient injectés volontairement ou issus de l'air ambiant, permet d'augmenter les possibilités d'applications. Cependant, l'ajout d'un précurseur dans la décharge complique la compréhension de la cinétique et peut modifier les grandeurs caractéristiques (T_{exc}, T_{gaz}, densités, …) du jet de plasma. Plus le précurseur est une molécule complexe, plus sa fragmentation et la recombinaison des fragments le sont aussi[175]. En théorie, un plasma peut décomposer un précurseur en autant de fragments qu'il y a d'atomes. Généralement, il est admis que ce sont principalement les électrons et les métastables qui dictent la cinétique de fragmentation[176].

Quelques études appliquées à l'introduction de précurseur se sont intéressées à ces phénomènes en caractérisant la décharge par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier pour une DBD[177], par spectroscopie optique d'émission[178] ou encore par spectrométrie de masse pour un dispositif APPJ[179]. Kilicaslan *et al.*[178] ont vu apparaitre des raies et des systèmes de bandes suite à l'ajout du précurseur (TTIP) pour la réalisation de films de TiO_2 grâce à la spectroscopie optique d'émission. Les spectres (Figure I-25) montrent en plus des raies d'émission d'Ar attendues, de nombreuses raies des atomes de Ti entre 400 et 520 nm. La bande CN résultant de l'interaction des fragments de TTIP avec le N_2 ambiant est également présente[180].

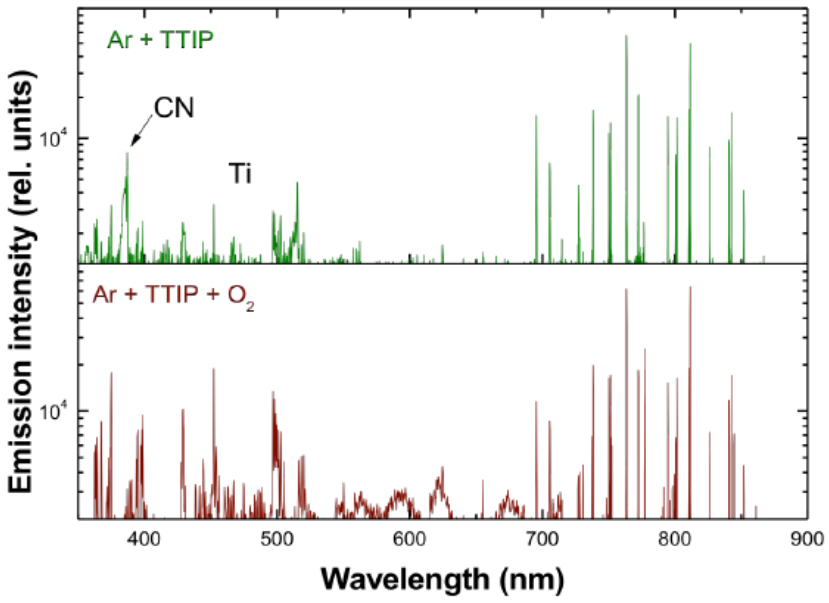


Figure I-25 : Spectres d'émission optique des plasmas à pression atmosphérique à 915 MHz pour (a) Ar/TTIP et (b) Ar/TTIP/ O_2 [180]

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Kodama *et al.*[181]ont étudié la distribution spatio-temporelle de la température d'excitation du Ti (T_{ex}^{Ti}) à partir de la spectroscopie d'émission optique (2D SEO). Cette température est estimée à 2500-4000 K autour de l'axe central de la torche ICPT (inductively coupled thermal plasma), et à plus de 4500 K dans la région hors axe. Ils ont également étudié la décomposition et la prédominance des espèces dans la décharge. Selon eux, pour des températures d'excitation comprises entre 5 000 et 10 000 K, Ar et O sont prédominants. Entre 3 500 et 5 000 K, TiO(g) est formé et devient l'espèce majoritaire. Enfin, pour des températures inférieures à 3000 K c'est l'espèce TiO_2(g) qui devient l'espèce dominante.

Pour la TIA de l'IRCER, l'étude de la décharge avec TTIP a été commencée dans les travaux de thèse précédents[9]. Les espèces supplémentaires citées précédemment ont été observées. Les espèces Ti* et Ti^+ ont été identifiées ce qui prouve la bonne décomposition du précurseur TTIP injecté. L'évolution de la densité de titane atomique Ti* augmente dans la décharge jusqu'à 10 mm avant de disparaitre. Le titane réagit avec l'oxygène afin de former des nanoparticules de TiO_2 et des sous-produits. L'influence du précurseur sur la température d'excitation a également été étudiée, cependant il est difficile d'apporter des conclusions. Selon la littérature, l'ajout d'une faible quantité de précurseur ne modifie pas la température d'excitation et pourrait même l'abaisser de 500 K[182].

La compréhension des phénomènes présents dans la décharge ainsi que la décomposition du précurseur pourraient permettre d'établir une corrélation entre ces phénomènes et la structure des dépôts réalisés par PECVD. À l'IRCER, ces aspects ont en partie été étudiés dans les travaux de thèse précédents, les résultats sont présentés ci-dessous.

I.4.3. Caractéristiques du plasma de la TIA étudiée à l'IRCER

Le dispositif présent à l'IRCER a été utilisé pour différentes applications telles que le traitement des surfaces et le dépôt de couches minces. Ces travaux[5,8] ont permis de déterminer l'influence des paramètres opératoires sur les dimensions du jet de plasma. Il a été confirmé que la puissance micro-ondes est un paramètre très influent. L'étude menée par Y. Gazal[8], en accord avec la littérature[166–168], montre que la longueur de la décharge augmente lorsque la puissance incidente augmente (Figure I-26).

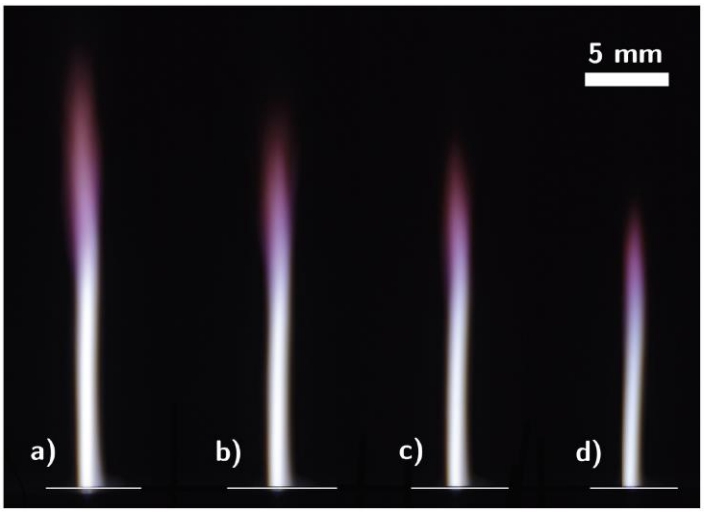


Figure I-26 : Influence de la puissance micro-ondes incidente sur la longueur du jet plasma : Débit d'argon constant à 18 slpm, a) 850 W, b) 600 W, c) 500 W, d) 370 W[8]

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Dans cette même étude, l'influence du débit de gaz plasmagène a également été étudiée. A puissance fixée à 370 W, la longueur du jet est de 15 mm pour un débit de 9 slpm et de 16,5 mm pour un débit de 18 slpm. Elle augmente à mesure que le débit de gaz plasmagène augmente, cependant ce paramètre est moins influent que la puissance micro-ondes incidente. Ainsi, en fonction des paramètres opératoires et de la distance torche-substrat, la zone du plasma en contact avec le substrat et donc les espèces en présence dans le cas d'un traitement ou d'un dépôt pourront être différentes.

Les espèces présentes dans le plasma et les températures caractéristiques ont également été déterminées à l'aide de la spectroscopie d'émission optique. Les températures caractéristiques et les paramètres opératoires pour ces travaux sont répertoriés dans le Tableau I-4. Comme dans la littérature, la température d'excitation diminue lorsque le débit de gaz plasmagène augmente et quand la puissance micro-ondes diminue. La température électronique et la température du gaz augmentent lorsque la puissance micro-ondes ou le débit augmente[5,8].

L'observation de la décharge a permis de mettre en évidence la présence de l'argon atomique, mais aussi des espèces issues de l'air ambiant comme l'oxygène atomique, l'azote atomique, l'hydrogène atomique et la molécule N_2. La présence de ces espèces provenant de l'air confirme son engouffrement au sein de la décharge à partir de la buse jusqu'à la terminaison du jet puisqu'elles sont détectées de 5 mm à 18 mm de la sortie de buse.

À l'IRCER, la TIA était jusque-là principalement utilisée pour réaliser des dépôts de couches minces, par le procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (ou PECVD, pour *Plasma-Enanced Chemical Vapor Deposition*). Afin de comprendre au mieux la croissance des couches minces élaborées avec la TIA, le jet plasma avec l'introduction de précurseur a été étudié. Lors de l'ajout d'un précurseur de silicium[6,7] ou d'un précurseur de titane[8,9], les espèces identifiées sont les mêmes que dans le plasma d'argon auxquelles viennent s'ajouter des composés carbonés comme CN, C_2, et CH. Ces espèces peuvent provenir de la décomposition du précurseur, TTIP ou HMDSO (Héxaméthyldisiloxane, utilisé pour les couches minces de SiO_2). Dans l'étude menée par A. Perraudeau[9] portant sur les dépôts de TiO_2, la présence des espèces atomiques de titane Ti* et Ti^+ issues de la dissociation du précurseur dans la décharge a été démontrée.

Dans cette même étude, l'influence de l'ajout du précurseur sur la température d'excitation a été évaluée pour deux conditions correspondant à deux puissances micro-ondes 250 W et 420 W. Pour 250 W, la température d'excitation augmente après l'ajout de TTIP et l'écart de température est compris entre 500 et 1000 K en fonction de la distance à la buse. Pour 420 W, l'écart entre les températures est plus variable, il est compris entre 300 et 2000 K en fonction de la distance considérée. Il semble cependant difficile de conclure quant à l'influence de l'ajout d'un précurseur sur la température d'excitation si l'on compare à la littérature qui mentionne qu'elle est similaire voire plus basse d'environ 500 K. Ces mesures sont donc à réitérer.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Tableau I-4 : Tableau récapitulatif des températures caractéristiques du plasma lors des travaux de thèses portant sur la TIA au laboratoire IRCER

	C.Tendero[5]	**S.S Asad**[6]	**X.Landreau**[7]	**Y.Gazal**[8]	**A.Perraudeau**[9]
Puissance (W)	600	500	500	370	250 et 420
Débit d'argon (slpm)	7.5	15	16	18	17
Distance (mm)	5	8-12-16	5 à 30	2 à 15	3 à 15
T_{exc} (K)	7500	6000		6500 à 6700 (2 à 10 mm) 6700 à 5500 (10 à 15 mm)	4000- 9000
T_e (K)	8100	7500			
T_{gaz} (K)		2500-4500	2000-4700		3000-4000

De plus, des essais préliminaires ont été réalisés avec un substrat placé dans l'axe de la décharge pour étudier son influence sur les caractéristiques de la décharge. Cette configuration permet d'être plus représentatif des conditions de traitement ou de dépôt. Ainsi, lorsque le substrat est placé à une distance de 10 mm de la buse, la température semblerait augmenter de 7800 à 9000 K sur l'intervalle de distance 5 à 9 mm. La présence d'un substrat induit probablement une modification et une complexification des mécanismes au sein de la décharge. Cette étude préliminaire soulève des questions sur les phénomènes ayant lieu au voisinage du substrat. Ces mesures mériteraient d'être confortées pour aboutir à une meilleure maitrise du procédé.

I.5. Conclusion

La première partie de ce chapitre a été consacrée à la désinfection bactérienne par plasma et aux sources plasma à pression atmosphérique. Après une étude sur les micro-organismes et les moyens de désinfection, l'efficacité des agents actifs des plasmas a été mise en avant. Les UV et les espèces actives sont les principales causes de désinfection, bien que l'action des UV soit controversée dans la littérature. Pour le moment, le rôle du plasma sur les bactéries est encore mal compris. Cependant, son efficacité a été reconnue. Cette dernière peut être améliorée en ajoutant de l'oxygène au gaz plasmagène ou en ajoutant un matériau photocatalytique.

Dans un second temps, les différentes sources plasma à pression atmosphérique ont été décrites et plus particulièrement celles issues de sources micro-ondes. Après des généralités sur les plasmas et leurs grandeurs physiques, la notion d'équilibre thermodynamique des plasmas ainsi que les températures caractéristiques, T_{exc} et T_{gaz}, ont été décrites. Les études issues de la littérature mettent en évidence l'importance de la puissance et du débit de gaz injecté dans l'évolution de ces grandeurs. Les dimensions de la décharge du plasma peuvent également être modifiées en fonction de ces paramètres.

Dans une seconde partie, les dépôts de TiO_2 par PECVD ont été présentés dans l'objectif d'établir un cahier des charges pour une application à la photocatalyse. La croissance

Licence CC BY-NC-ND 3.0

des couches de TiO_2 a été décrite en portant un intérêt tout particulier à ses propriétés photocatalytiques. Ces propriétés peuvent varier suivant la morphologie et le caractère cristallin de la couche. Afin d'obtenir une activité photocatalytique optimale, la phase anatase est à privilégier ou un mélange anatase/rutile en ratio 80/20. De plus, une épaisseur de dépôt d'environ 300 nm est conseillée. L'influence des paramètres comme la température, la puissance, ou encore la distance ont une influence sur la croissance des couches. La température de surface du substrat se révèle comme un paramètre influent sur la microstructure des couches minces, elle peut être mesurée de manière intrusive ou non intrusive grâce à des sondes ou des pyromètres. Cependant, peu d'études se sont intéressées à la modélisation des effets thermiques sur le substrat ou à la simulation de flux thermique pouvant l'impacter. La connaissance de la température du substrat est un moyen de mieux comprendre les phénomènes mis en œuvre au moment des applications.

Enfin, les caractéristiques du plasma de la TIA ont été étudiées. Cependant, les gammes de fonctionnement des données de la littérature diffèrent de celles utilisées à l'IRCER. De plus, très peu d'études de ces grandeurs avec un substrat dans l'axe de la décharge ont été relevées. La décharge de la Torche à Injection Axiale est composée d'un dard et d'un panache dont la taille varie suivant les conditions opératoires. La décharge est très énergétique et permet de décomposer des molécules complexes. Un comparatif des grandeurs caractéristiques de la TIA a été réalisé afin de situer ces travaux de thèse vis-à-vis de la littérature. De plus, l'étude de la décharge en présence d'un précurseur devrait permettre de mieux comprendre la croissance et la morphologie des dépôts. Ainsi, quelques études se sont intéressées à la fragmentation des précurseurs et à leur identification dans la décharge par diverses techniques.

La TIA sera dans un premier temps utilisée pour évaluer sa capacité à inactiver des bactéries. Puis elle sera utilisée pour l'élaboration de couches minces de TiO_2 aux propriétés photocatalytiques suivant le cahier des charges établi dans ce chapitre. Dans un second temps, la synergie du plasma et de la photocatalyse avec les couches minces de TiO_2 réalisées sera évaluée pour l'inactivation bactérienne.

En parallèle, la décharge générée par la TIA sera observée par spectroscopie d'émission optique pour déterminer ses températures caractéristiques et les densités d'espèces dans les conditions utilisées pour l'inactivation bactérienne et le dépôt de TiO_2. L'influence des paramètres opératoires, de la position et de la nature du substrat dans l'axe de la décharge sera étudiée afin de mieux comprendre les phénomènes qui se produisent. Pour compléter les études réalisées lors de la thèse précédente, la décharge sera également analysée en présence du précurseur de titane TTIP.

Enfin, la température du substrat placé en face de la décharge sera déterminée expérimentalement et par simulation pour différentes conditions opératoires dans le but de mieux comprendre les modes de croissance et la cristallinité des couches minces de TiO_2.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Chapitre II. Méthodes expérimentales

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, une première partie sera consacrée à la description et au fonctionnement du procédé AP-PECVD doté d'une Torche à Injection Axiale utilisé dans ce travail pour l'inactivation bactérienne et pour l'élaboration de dépôts.

Dans une seconde partie, le principe de la spectroscopie d'émission optique (SEO), le montage optique, la méthodologie d'acquisition et le traitement des données seront abordés. Cette technique est utilisée comme méthode de diagnostic du plasma afin de déterminer des grandeurs caractéristiques comme les températures (excitation, rotation) du jet de plasma.

Dans une troisième partie, une attention toute particulière sera portée au substrat se trouvant en vis-à-vis du plasma. La température de surface de ce substrat est un point-clé pour le dépôt de couches minces et la désinfection de surface. Les techniques utilisées pour la déterminer seront décrites.

Ensuite, les protocoles expérimentaux bactériologiques seront décrits en définissant le micro-organisme cible puis les étapes de préparation de la préculture jusqu'au dénombrement des colonies survivantes après traitement.

Pour finir, l'élaboration et les méthodes de caractérisation des couches minces de TiO_2 seront décrites. L'élaboration sera détaillée en se focalisant sur la méthode d'acheminement du précurseur TTIP jusqu'au plasma et sur les paramètres opératoires. Les méthodes de caractérisations morphologiques, structurales et fonctionnelles utilisées pour l'optimisation des dépôts seront aussi détaillées.

II.2. Le dispositif plasma : Torche à Injection Axiale

La torche à injection axiale utilisée à l'IRCER fonctionne à pression atmosphérique et est principalement constituée d'un réacteur ouvert à l'air et d'un système de guides d'ondes métalliques (Figure II-1). Les micro-ondes sont générées par une source magnétron, puis elles se propagent dans le guide d'ondes pourvu d'un circulateur d'eau qui permet d'éviter leur retour vers le magnétron. Dans un premier temps, les ondes sont guidées le long du guide rectangulaire, puis dans un guide composé de deux cylindres coaxiaux. Le gaz plasmagène et les précurseurs sont acheminés vers la buse via le cylindre interne. Une ligne chauffée à 70 °C permet d'acheminer le gaz porteur de précurseur, elle sera détaillée au paragraphe II.6.1.1. Le plasma est amorcé au sommet de la buse à l'aide d'une tige métallique, qui produit un effet antenne, puis est maintenu par l'apport des micro-ondes. La puissance micro-ondes incidente n'est pas entièrement fournie au plasma, il existe une puissance réfléchie créée sur les organes de guidage ou par dissipation dans l'air ambiant. La puissance réfléchie peut être minimisée grâce à un court-circuit positionné à l'extrémité du guide d'ondes et permettant d'adapter l'impédance du système. La puissance réfléchie de travail est toujours inférieure à 80 W.

La torche se trouve dans un réacteur cylindrique ouvert à l'air muni d'un système d'extraction et d'un porte-substrat motorisé situé en vis-à-vis de la torche. Il est réglable selon 3 directions. Les vérins commandés par les boitiers SMC 100 permettent les déplacements en

Licence CC BY-NC-ND 3.0

x et y à l'aide d'un programme LabVieW. Le déplacement en z est un paramètre opératoire très important, il permet de régler manuellement la distance buse-substrat. Cette configuration permet d'utiliser le mode statique ou dynamique. En statique, le substrat est immobile par rapport à la buse alors qu'en dynamique, il se déplace selon les axes x et y

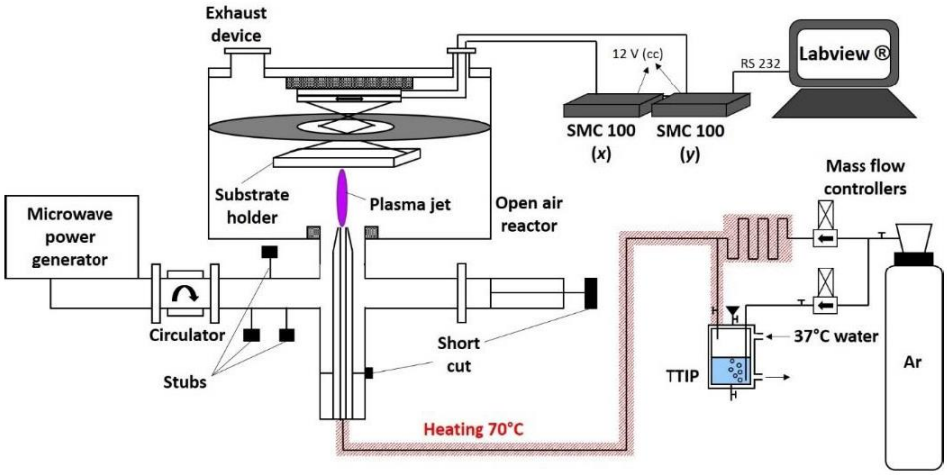


Figure II-1 : Schéma de la torche à injection axiale[9]

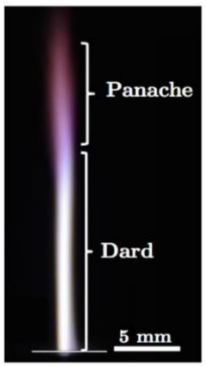


Figure II-2 : Photo du jet de plasma de la TIA[8]

La buse du dispositif est en cuivre massif et elle est composée d'une sortie de 1,5 mm de diamètre. Elle est nettoyée et contrôlée régulièrement afin d'éviter un phénomène d'érosion du canal qui pourrait entrainer des instabilités du plasma. Les dimensions du jet de plasma produit par la TIA (Figure II-2) dépend de la puissance micro-ondes et du débit de gaz. Le diamètre est d'environ 2 mm et sa longueur comprise entre 12 et 20 mm depuis la sortie de buse selon les conditions opératoires.

II.3. Diagnostic du plasma par Spectroscopie d'Émission Optique

La spectroscopie d'émission optique appliquée à l'étude des plasmas consiste à collecter la lumière émise par le plasma à travers un dispositif dispersif, généralement un monochromateur à réseau. Le signal acquis est composé d'une série de raies atomiques et de bandes moléculaires sur un spectre continu. Les lignes spectrales, transitions entre niveaux d'énergies discrets des atomes neutres, ions et molécules, sont caractérisées par trois propriétés : leur longueur d'onde, leur intensité et leur profil.

Cette technique peut être utilisée pour déterminer l'identité des espèces, leur état d'excitation/ionisation, ou leur distribution dans le jet de plasma. Grâce à la mesure de la longueur d'onde il est possible de déduire les niveaux d'énergie impliqués dans l'émission, alors que la mesure de l'intensité et du profil des raies spectrales fournit des renseignements sur les densités relatives des espèces et sur les températures caractéristiques de décharge (excitation, rotation, vibration).

II.3.1. Montage optique et monochromateur

Le montage optique (Figure II-3) est composé de miroirs et de lentilles afin de faire parvenir le signal lumineux du plasma à l'entrée du monochromateur tout en agrandissant

Licence CC BY-NC-ND 3.0

optiquement l'image acquise. Le but est d'observer une tranche horizontale du plasma à une distance précise de la buse.

C'est un montage afocal constitué de deux lentilles convergentes L1 et L2 de distances focales respectives f_1= 500 mm et f_2= 1000 mm. La première fait coïncider son foyer objet avec la zone plasma à étudier. Les miroirs M1 et M2 sont placés à 45° et permettent de guider et de renverser l'image formée par L1 et la projeter à l'infini, dans l'axe du monochromateur. Ensuite, la lentille L2 focalise alors l'image du plasma dans le plan comportant la fente d'entrée du monochromateur. L'image récupérée sur la caméra CCD de l'appareillage apparait nette et agrandie du facteur f1/f2, dans ce cas un facteur 2. L'ensemble de ces équipements est monté sur des platines de translation à précision micrométrique, ce qui permet de sélectionner avec précision la zone du plasma à observer en modifiant la distance H entre les deux miroirs. L'alignement de l'ensemble de ces éléments sur le chemin optique avec un laser He/Ne, il est placé en sortie du monochromateur afin d'aligner les miroirs et les lentilles, en commençant par M2, puis M1, L2 et L1. La position z = 5 mm est calibrée et les positions relevées sur les platines serviront alors de référence.

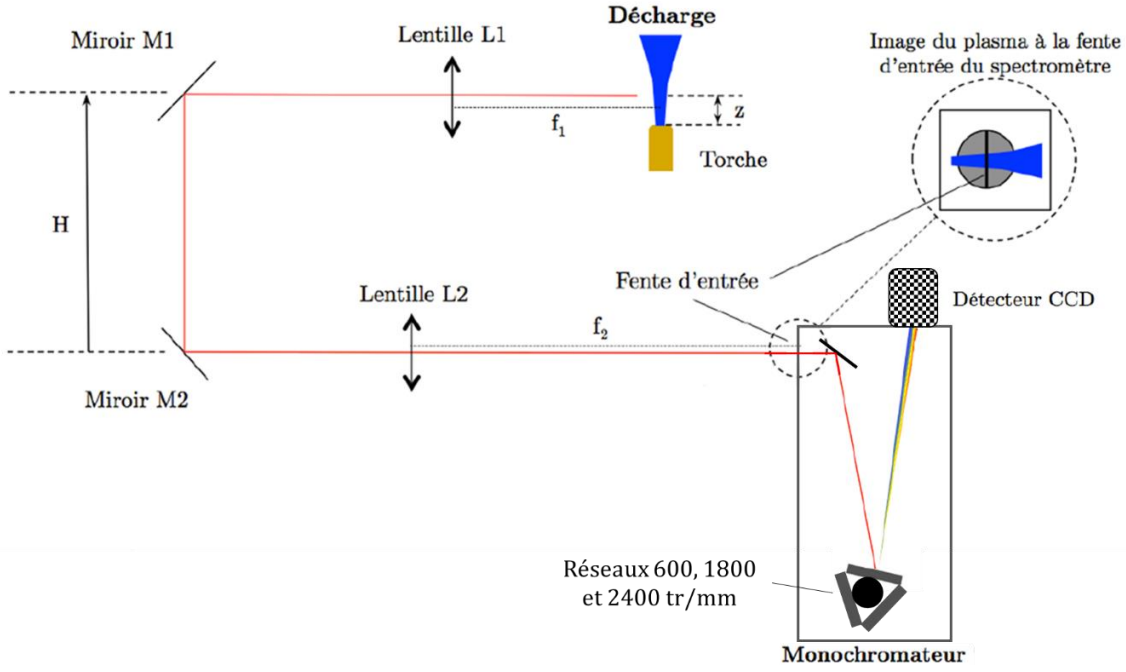


Figure II-3 : Montage optique pour le diagnostic du jet à l'aide du monochromateur SP-2750[9]

Le monochromateur utilisé est le Spectra Pro SP-2750 de Princeton Instrument. Ce dernier est équipé de trois réseaux holographiques de 600, 1800 et 2400 traits/mm. Les paramètres principaux sont la longueur focale et la dispersion linéaire qui sont respectivement de 750 mm et 1,03 nm/mm. Le montage est muni d'une caméra CCD Pixis de Princeton Instruments d'une résolution de 1340 par 400 pixels, un pixel ayant une surface de 20 µm par 20 µm. La caméra est refroidie à une température de -70°C par l'effet Peltier. Les paramétrages, les acquisitions et la réalisation du post traitement des données sont réalisés grâce au logiciel LightField. Pour chaque acquisition, plusieurs paramètres sont à optimiser afin d'obtenir des spectres résolus et suffisamment intenses pour être exploités. La fente d'entrée est réglée à 40 µm pour l'acquisition des spectres globaux et des raies atomiques, et elle est fixée à 100 µm pour l'acquisition des bandes moléculaires. Le temps d'exposition du détecteur est ajustable à l'aide d'un obturateur. La qualité du signal peut être améliorée en faisant varier le nombre d'accumulations. Le temps d'exposition et le nombre d'accumulations

Licence CC BY-NC-ND 3.0

sont optimisés à chaque acquisition dans le but de ne pas saturer le détecteur tout en ayant un signal suffisamment intense et un rapport signal/bruit le plus élevé possible.

II.3.2. Acquisition et traitement des données

L'image de la tranche du plasma est projetée sur la cible du détecteur CCD (Figure II-4). L'image obtenue apparait en 2 dimensions, l'une spatiale (verticale) et l'autre spectrale (horizontale).

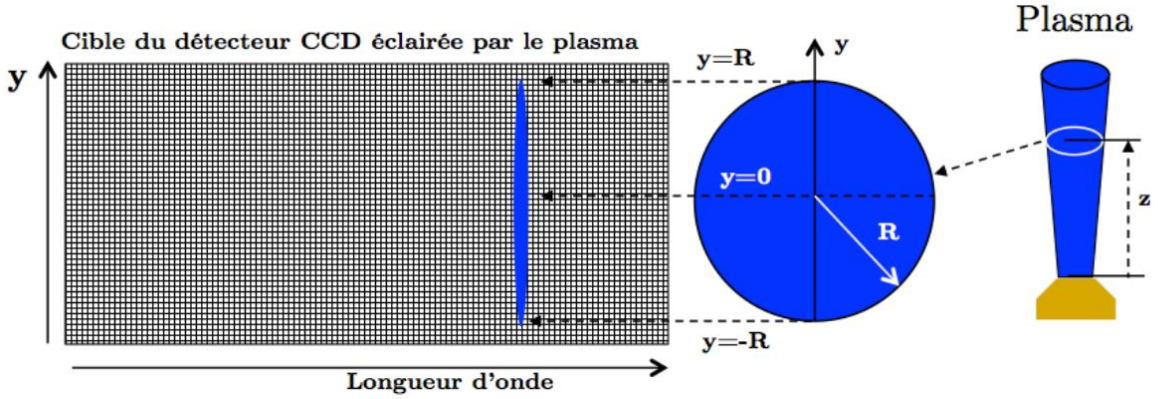


Figure II-4 : Schéma de l'image de la tranche de plasma projetée sur la cible CCD[8]

Plusieurs types d'acquisitions sont possibles comme par exemple la réalisation d'un spectre global ou d'un spectre centré sur une raie particulière. Le spectre global peut être acquis sur une grande plage de longueurs d'onde, 200 à 700 nm. Pour cette acquisition le réseau 600 traits/mm peut être utilisé, il permet d'obtenir une résolution suffisante et d'identifier qualitativement les espèces présentes dans la décharge. Afin d'obtenir une meilleure résolution pour l'acquisition des raies d'intérêt, le réseau 1800 traits/mm est privilégié. Le réseau est centré sur la longueur d'onde choisie et réalise l'acquisition sur une plage de 15 nm. Dans le cas de l'étude d'une bande moléculaire, comme N_2^+ pour la détermination des températures de gaz, l'utilisation du réseau 2400 traits/mm permet d'augmenter la résolution et de mieux dissocier les bandes rovibrationnelles.

Après les acquisitions, un post-traitement est réalisé avec le logiciel LightField. L'intervalle de longueurs d'onde d'intérêt est identifié et la moyenne du signal acquis est calculée. Puis les raies sont ajustées selon un profil lorentzien (Figure II-5) à l'aide du logiciel Origin et l'intensité des raies ou encore leur aire sous la courbe sont obtenues.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

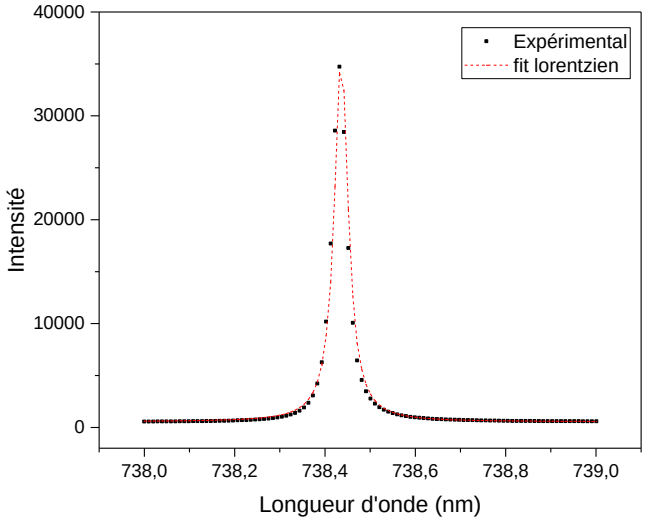


Figure II-5 : Exemple d'ajustement loretzien de la raie d'argon atomique (Ar*) à 738,40 nm (transition ($^2P_{3/2}$)4p ← ($^2P_{1/2}$)4p)

II.3.3. Détermination de la température d'excitation et des densités d'espèces

La température d'excitation est calculée en utilisant la méthode du tracé de Boltzmann à partir des intensités intégrées des raies atomiques correspondant à l'argon excité, noté Ar*. Cette méthode est applicable lorsque la décharge est considérée en équilibre local partiel de Boltzmann.

Le coefficient d'émission volumique est donné par l'Équation II-1, en considérant une transition électronique d'un niveau E_i vers un niveau E_j, avec $E_i > E_j$.

$$\varepsilon_{ij} = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ij}} N_i A_{ij} \qquad \text{Équation II-1}$$

où N_i (en m^{-3}) est la densité d'atomes émetteurs sur le niveau i, A_{ij} la probabilité de transition entre les niveaux i et j (en s^{-1}), λ_{ij} la longueur d'onde du rayonnement, h la constante de Planck et c la célérité de la lumière dans le vide. Un profil P(λ), gaussien ou lorentzien par exemple, est appliqué à la raie :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ij}} N_i A_{ij} \quad avec \quad \int_{-\infty}^{+\infty} P(\lambda) = 1 \qquad \text{Équation II-2}$$

Lorsque la population des niveaux d'énergie vérifie la loi de distribution de Boltzmann, la densité d'atomes émetteurs N_i peut s'écrire selon l' Équation II-3.

$$N_i = \frac{N g_i}{Z(T_{exc})} \exp\left(-\frac{E_i}{kT_{exc}}\right) \text{ avec } Z(T) = \sum_n g_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \qquad \text{Équation II-3}$$

Où N est la densité de l'espèce, g_i le poids statistique du niveau i, Z la fonction de partition de l'espèce et k la constante de Boltzmann. Pour la fonction de partition Z(T), n correspond à chacun des niveaux excités de l'espèce à la température T. Les fonctions de partition des espèces présentes dans le plasma et calculées à partir de la base de données du NIST sont données en Annexe 1. L'Équation II-4 peut être obtenue en combinant et linéarisant les équations précédentes :

Licence CC BY-NC-ND 3.0

$$\ln\left(\frac{\varepsilon_{ij}\lambda_{ij}}{A_{ij}g_i}\right) = -\frac{E_i}{kT_{exc}} + C \quad \text{avec} \quad C = \ln\left(\frac{hc}{4\pi\lambda_{ij}}\frac{N}{Z(T_{exc})}\right) \qquad \text{Équation II-4}$$

Les grandeurs A, g et E pour chaque longueur d'onde sont connues dans NIST (National Institute of Standards and Technology), T_{exc} peut être déterminé en traçant $ln\left(\frac{\varepsilon_{ij}\lambda_{ij}}{A_{ij}g_i}\right)$ en fonction de E_i :

$$T_{exc} = -\frac{1}{k\Delta_B} \qquad \text{Équation II-5}$$

où Δ_B est la pente de la droite précédemment définie par l'Équation II-4.

Dans la pratique, il est possible d'obtenir le signal dont le monochromateur fait l'acquisition. Ce signal est lié au coefficient volumique (ε) par un coefficient de proportionnalité lié à l'appareillage et aux conditions d'acquisition. Une fois intégrée, l'intensité des raies permettra d'obtenir une droite de pente identique à la théorie sans avoir à calibrer le détecteur au préalable, le tracé de Boltzmann permet de s'affranchir de cette étape. Des raies correspondant à des niveaux émetteurs éloignés sont sélectionnées afin d'obtenir une meilleure dispersion des points et un tracé de Boltzmann représentatif.

Dans le cas où le tracé de Boltzmann n'est pas utilisable, la température d'excitation peut être obtenue par le rapport (R) des intensités de deux raies émises par un même atome :

$$R = \frac{I_1}{I_2} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{\lambda_2 A_1 g_1}{\lambda_1 A_2 g_2}\exp\left(\frac{E_2 - E_1}{kT_{exc}}\right) \qquad \text{Équation II-6}$$

Afin de limiter les incertitudes, les raies choisies doivent correspondre à des niveaux émetteurs relativement éloignés. L'erreur relative sur la mesure peut être déterminée selon l'équation suivante :

$$\frac{\Delta T_{exc}}{T_{exc}} = \left[\frac{\Delta(\varepsilon_1/\varepsilon_2)}{\varepsilon_1/\varepsilon_2} + \frac{\Delta(A_1/A_2)}{A_1/A_2}\right]\left|\frac{k\,T_{exc}}{E_2 - E_1}\right| \qquad \text{Équation II-7}$$

Quand la température d'excitation est déterminée, il est alors possible d'obtenir des densités d'espèces relatives (N) selon la relation suivante :

$$N = \frac{4\pi\varepsilon_{ij}\lambda_{ij}}{hcA_{ij}g_i} Z(T_{exc}) \exp\left(\frac{E_i}{kT_{exc}}\right) \qquad \text{Équation II-8}$$

Ainsi, le rapport $R_{A/B}$ des densités de deux espèces A et B s'écrit :

$$R_{A/B} = \frac{N_A}{N_B} = \frac{\varepsilon_A \lambda_A A_B g_B Z_A(T_{exc})}{\varepsilon_B \lambda_B A_A g_A Z_B(T_{exc})} \exp\left(\frac{E_A - E_B}{kT_{exc}}\right) \qquad \text{Équation II-9}$$

En remplaçant le coefficient d'émission par l'intensité des raies, il est possible d'obtenir le rapport $\frac{N_A}{N_B}$.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Dans ce travail, les températures d'excitation ont été obtenues à l'aide de la méthode du tracé de Boltzmann. Le rapport des raies a été utilisé pour déterminer les densités d'espèces relatives.

II.3.4. Détermination de la température de gaz

La température de gaz est un paramètre important dans l'étude du plasma. Elle permet d'évaluer plus facilement les éventuelles interactions entre la décharge et le substrat. Elle est généralement obtenue grâce aux spectres de différentes espèces moléculaires telles que N_2, N_2^+, C_2, CN ou encore OH. Il est généralement admis que la température de rotation est celle qui se rapproche davantage de la température de gaz. L'une des méthodes les plus utilisées est l'ajustement mathématique de la bande moléculaire de N_2^+ à l'aide du logiciel Specair. Les températures de gaz seront déterminées dans les conditions opératoires utilisées pour les applications d'inactivation bactérienne et de dépôts de TiO_2.

II.3.4.1. Calibration du monochromateur

Dans un premier temps, le monochromateur doit être calibré en longueur d'onde et en intensité. Pour cela, des sources de lumière de longueur d'onde connue sont placées sur le chemin optique. La lampe IntelliCal™ (Princeton Instruments) utilise deux sources couvrant une large plage de longueur d'onde de 200 à 1000 nm. La source au mercure Hg permet de calibrer le monochromateur de 200 à 580 nm et une source néon-argon Ne-Ar de 580 à 1000 nm. Les spectres sont présentés Figure II-6. La calibration a été réalisée en amont des acquisitions par spectroscopie d'émission optique.

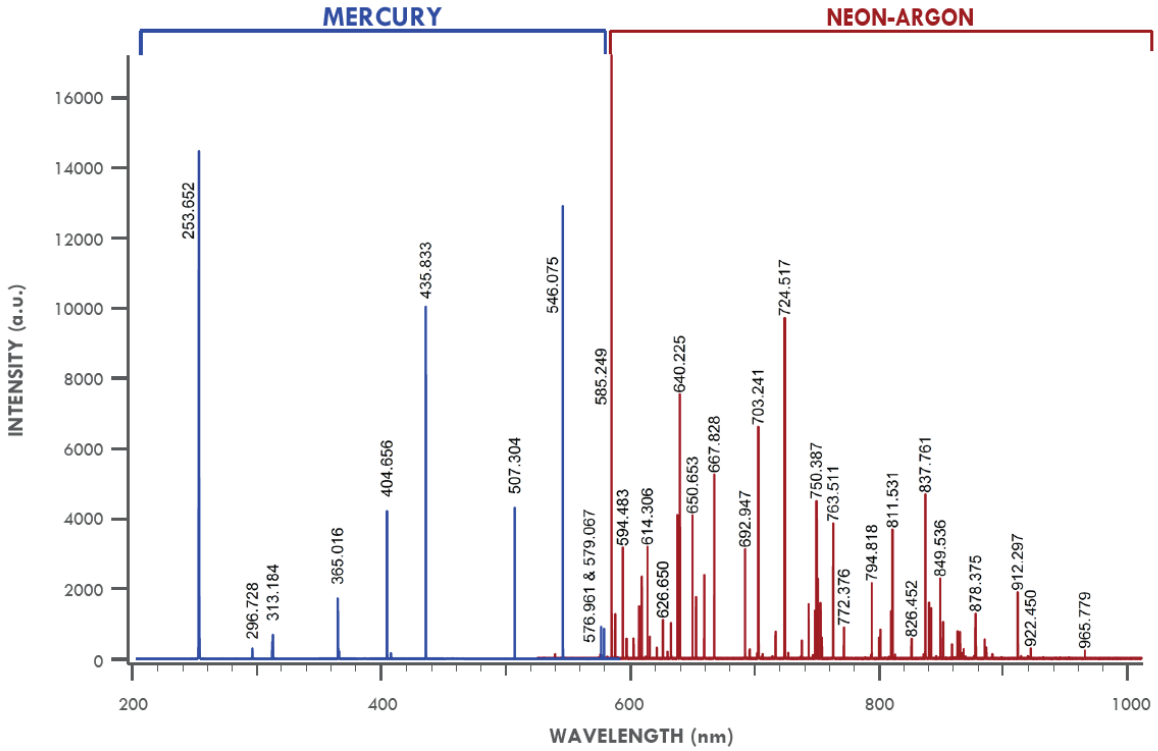


Figure II-6 : Spectres de calibration en longueur d'onde à l'aide des sources de mercure et néon-argon

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Le monochromateur a été calibré en intensité avec une lampe UV-VIS-NIR[1] DH-3 *plus* (Ocean Optics), mise à disposition par le Réseau Plasmas Froids. Elle est composée de deux sources, halogène et deutérium, qui couvrent un intervalle de longueurs d'onde allant de 200 à 1050 nm. La calibration a été réalisée pour la bande moléculaire du premier système négatif de N_2^+ de 381 à 393 nm et pour les bandes moléculaires du second système positif de N_2 de 335 à 393 nm. Les acquisitions ont été réalisées avec le réseau 2400 tr/mm, pour l'étalonnage ainsi que pour l'acquisition des spectres expérimentaux.

La lampe de luminance L_0 produit un signal S_0 à l'entrée du monochromateur, sur un intervalle de longueur d'onde $\Delta\lambda$. Ce signal peut être relié à celui du plasma S_{plasma}, par conséquent à sa radiance $L_{plasma}(\lambda)$ et elle est donné par l'Équation II-10 :

$$L_{plasma}(\lambda) = \frac{S_{plasma}}{S_0} L_0(\lambda) \qquad \text{Équation II-10}$$

La luminance $L(\lambda)$ et le signal S reçu par le monochromateur peuvent être reliés par un coefficient $a(\lambda)$ et les paramètres d'acquisition :

$$S = a(\lambda)\, L(\lambda)\, \Delta y\, \tau_{exp}\, N_{acc}\, W \qquad \text{Équation II-11}$$

où Δy le nombre de lignes de pixels de la matrice CCD prises en compte dans la mesure, τ_{exp} le temps d'exposition du détecteur, N_{acc} le nombre d'accumulations et W l'ouverture de fente.

Ce coefficient peut être calculé pour chaque longueur d'onde grâce au signal enregistré. Il peut être appliqué aux conditions d'étalonnage en faisant intervenir le signal S_{calib} et la radiance $L_{calib}(\lambda)$ de la lampe de calibration :

$$a(\lambda) = \frac{S_{calib}}{L_{calib}(\lambda)\, \Delta y_{calib} \tau_{exp_{calib}}\, N_{acc_{calib}}\, W_{calib}} \qquad \text{Équation II-12}$$

Le coefficient $a(\lambda)$ peut ensuite être remplacé dans l'Équation II-11 afin d'obtenir la radiance du plasma $L_{plasma}(\lambda)$:

$$L_{plasma}(\lambda) = \frac{S_{plasma}}{a(\lambda)\, \Delta y_{plasma}\, \tau_{exp_{plasma}}\, N_{acc_{plasma}}\, W_{plasma}} \qquad \text{Équation II-13}$$

Le paramètre S_{plasma} doit être prétraité afin d'obtenir des calculs et des résultats cohérents. Une normalisation pour ramener la plus petite valeur à zéro est réalisée tout en modifiant la totalité du signal pour en garder l'intégrité :

$$S_{plasma}(y_i) = S_{plasma}(y_i) - min\left(S_{plasma}(y_i)\right) \qquad \text{Équation II-14}$$

Ensuite, les éventuelles valeurs négatives du signal sont retirées :

$$S_{plasma}(\lambda_i, y_i) = 0 \quad \text{si} \quad S_{plasma} < 0 \qquad \text{Équation II-15}$$

[1] Ultraviolet-Visible-Proche infrarouge

Licence CC BY-NC-ND 3.0

II.3.4.2. Ajustement mathématique avec le logiciel Specair

La température de gaz est principalement déterminée en prenant en compte la population des niveaux rotationnels du premier système négatif de l'espèce de N_2^+ présente au sein de la décharge. Cette espèce est souvent observée dans l'air et les plasmas contenant de l'azote. La transition vibrationnelle est généralement la bande la plus forte, observée à 391,4 nm. Des spectres suffisamment résolus ont été obtenus en utilisant le réseau 2400 tr/mm et une ouverture de fente de 100 µm. Le temps d'acquisition et le nombre d'accumulations ont été ajustés pour chaque condition opératoire afin d'obtenir une intensité optimale recueillie par la matrice CCD.

Specair est un logiciel de simulation de spectres d'émission et d'absorption, il a été développé pour l'étude du rayonnement d'un plasma d'air. Le logiciel suppose que les états rotationnels vérifient la distribution de Boltzmann, donc la température rotationnelle (T_{rot}) obtenue par l'ajustement mathématique peut être assimilée à la température du gaz (T_{gaz}). Les élargissements spectraux utilisés dans le logiciel sont dus aux effets Doppler et Stark, aux collisions, à l'instrumentation ou encore à l'élargissement naturel (incertitude de Heisenberg). Les molécules et leurs systèmes associés dans le logiciel sont répertoriés dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Molécules et systèmes utilisés par le logiciel Specair

Molécules	Systèmes
OH	Violet, Meinel
C_2	Swan
CN	Violet, Rouge
CO	Infrarouge, Quatrième Positif
N_2	Premier positif, Second positif
N_2^+	Meinel, Premier négatif
NH	A-X
NO	Infrarouge, *γ,β,δ,ε, γ',β'*
O_2	Schumann-Runge

Pour définir la température de rotation, le spectre théorique est simulé par Specair puis comparé au spectre expérimental mesuré et calibré. Cette procédure nécessite plusieurs étapes. Tout d'abord, la soustraction du bruit de fond doit être réalisée. Pour cela, l'acquisition du bruit de fond est faite à chaque début de campagne puis est soustraite aux spectres lors de la mesure. Ensuite, la procédure de calibration est appliquée, comme décrit dans le paragraphe précédent, et les spectres sont normalisés afin de faire coïncider l'intensité la plus haute à la valeur de 1. Un ajustement en longueur d'onde (échelle des x) est également optimisé afin de comparer plus facilement le spectre expérimental aux spectres simulés. Un

Licence CC BY-NC-ND 3.0

paramètre important dans la simulation spectrale du logiciel Specair est la détermination de la fonction d'appareil qui définit la résolution des données collectées lors de l'acquisition. Elle représente l'élargissement des raies produit par le spectromètre comme la largeur de fente, la taille des pixels ou encore la dispersion du réseau. La largeur spectrale de la fente de sortie Δλ est supposée plus large que la fente d'entrée du monochromateur δλ afin de ne pas perdre de signal. Le balayage de la fente de sortie le long de l'image spectrale donne par convolution une fonction d'appareil de forme trapézoïdale.

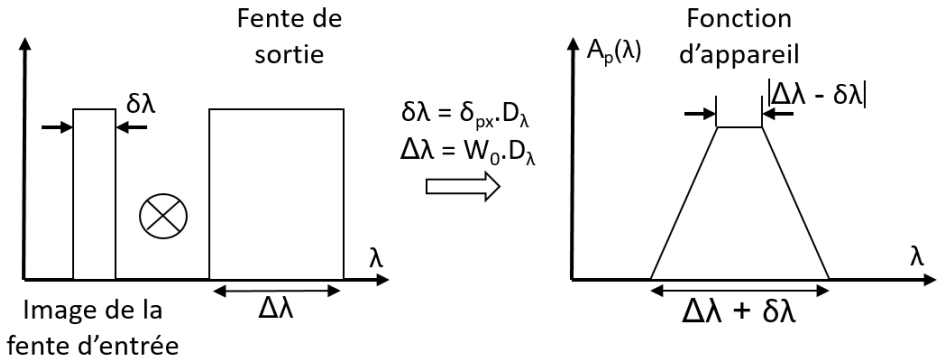


Figure II-7 : Représentation de la fonction d'appareil du système spectroscopique. D'après[183]

L'ensemble des procédures expliquées ci-dessus permet d'obtenir une température de rotation du plasma par ajustement mathématique du spectre mesuré à celui simulé par le logiciel Specair. Dans ce travail, selon les paramètres opératoires, plusieurs systèmes moléculaires (N_2^+, CN, $N_{2...}$) ont dû être superposés afin d'améliorer l'ajustement entre les spectres expérimentaux et calculés. La proportion de chaque espèce est également optimisée pour une meilleure concordance.

II.4. Détermination de la température de surface du substrat[1]

La température de surface du substrat exposé au plasma est un paramètre-clé dans la compréhension du processus de croissance des couches minces ou encore pour la décontamination de surface.

Celle-ci a été déterminée par deux méthodes, un capteur de température (Pt100) et des bandelettes indicatrices de température.

Le capteur Pt100 (NB-PTCO-002, Farnell) est en platine et a une résistance de 100 ohms à 0°C. Il permet de remonter à la température de surface du substrat selon l'Équation II-16.

$$R_T / R_0 = 1 + At + Bt^2 \qquad \text{Équation II-16}$$

avec R_T = résistance à la température T, R_0 = résistance à 0°C, t = la température en °C, A = $3.9083.10^{-3}$ et B = $-5.775.10^{-7}$

[1] Avec l'aide de Patrice Valorge, assistant ingénieur à l'IRCER

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Le capteur est placé directement sur le substrat en vis-à-vis du plasma. Le dispositif est représenté sur la Figure II-8.

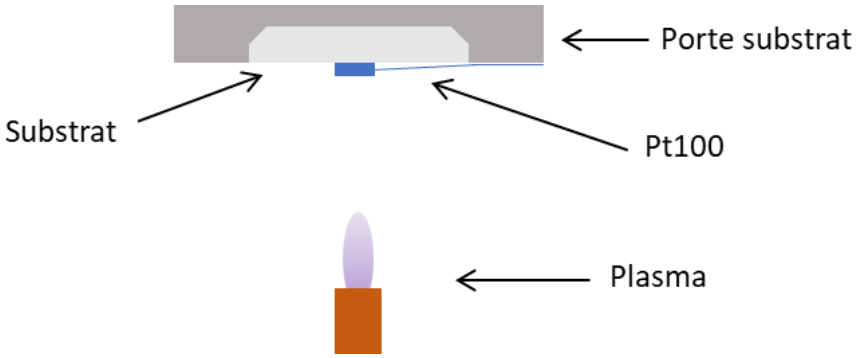


Figure II-8 : Schéma descriptif du dispositif de mesure de température de substrat

Le capteur de température est relié à un programme Labview qui permet d'acquérir et d'enregistrer en temps réel la température du substrat.

En complément de ce dispositif, des bandelettes de température (VWR 620-9102), qui se colorent lorsque la température est atteinte, ont été placées sur le substrat en vis-à-vis du plasma et ont permis de donner des indications sur la température du substrat.

Les températures obtenues par ces deux techniques peuvent être évaluées en mode statique et en mode dynamique.

II.5. Protocoles expérimentaux bactériologiques[1]

L'utilisation de protocoles bactériologiques est nécessaire pour vérifier la capacité de la TIA à inactiver des micro-organismes. L'ensemble de la démarche expérimentale sera décrit dans cette partie, en prenant en compte le choix du micro-organisme, sa croissance jusqu'à l'exposition au plasma puis le dénombrement des colonies survivantes.

II.5.1. Micro-organisme cible

Dans le cadre de ce travail, le micro-organisme choisi est la bactérie *Escherichia coli* (*E. coli*). Elle est couramment utilisée dans les expériences biologiques grâce à sa capacité à se reproduire très rapidement (toutes les 20 minutes) et aux connaissances accumulées sur son génome, ses propriétés physiologiques et son métabolisme[184]. C'est une bactérie mésophile de type gram négative connue pour sa capacité à produire de nombreuses infections hospitalières comme les infections urinaires, les gastroentérites ou encore les infections de plaies. *E. coli* se multiplie à des températures comprises entre 7 et 50 °C, la température optimale étant 37°C. Pour ne pas inactiver thermiquement les bactéries avec la TIA, la température de surface du substrat est limitée à une température maximale de 45°C.

La souche utilisée dans ce travail provient du centre de ressources biologiques de l'Institut Pasteur (CRBIP) et porte la référence CIP 52.172.

[1] Mis en place en collaboration avec Corinne Maftah, assistante ingénieur à E²Lim

Licence CC BY-NC-ND 3.0

II.5.2. Le milieu de culture

La souche *E. coli* utilisée dans cette étude est cultivée en milieu TSB (Trypto-Casein Soy Broth, Biokar BK046HA). C'est un milieu de culture nutritif qui permet la multiplication des bactéries car il est composé de peptides, de vitamines, d'oligo-éléments et de minéraux. Une préculture est obtenue en repiquant une colonie d'*E. coli* sur milieu sélectif EMB[1] (Eosin Bleu de Méthylène) conservé à 4°C dans 150 mL de TSB pendant 17 heures à 37°C sous agitation orbitale à 120 rpm (rotation par minutes). Lorsque la préculture est prête, 10 mL sont ensemencés dans un erlenmeyer contenant 90 mL de TSB stérile et incubés pendant 2h45 à 37°C sous agitation orbitale à 120 rpm. La suspension bactérienne ainsi obtenue est utilisée pour réaliser les différents essais. Le temps d'incubation de 2h45 correspond au sommet de la phase exponentielle de la croissance bactérienne (Figure II-9).

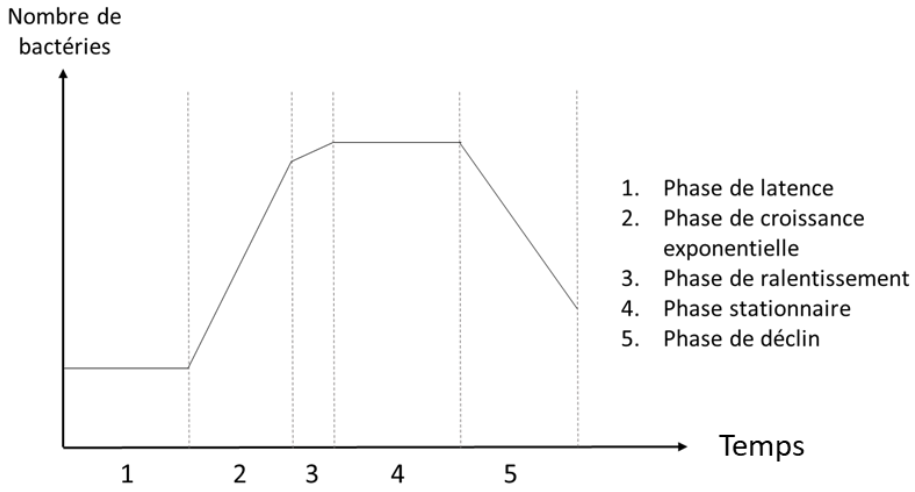


Figure II-9 : Courbe de croissance bactérienne[184]

Afin de simuler une contamination de surface, une quantité de suspension bactérienne à une concentration connue en UFC/mL (Unité Formant Colonie) a été déposée sur les surfaces à traiter.

II.5.3. Les surfaces à traiter

Trois surfaces ont été choisies dans ce travail, la gélose (Tryptic Soy Agar, TSA, Biokar BK047HA), l'acier et le dioxyde de titane. La gélose a été choisie pour sa facilité de mise en œuvre et de croissance bactérienne, l'acier afin d'être plus représentatif d'une surface contaminée et le TiO_2 pour ses propriétés photocatalytiques susceptibles d'améliorer l'efficacité du traitement par plasma.

Toutes les surfaces à traiter ont été stérilisées avant utilisation afin d'éviter toutes formes de contaminations extérieures qui pourraient rendre les résultats inexploitables. Les contaminations volontaires des surfaces ont été réalisées en atmosphère stérile, à proximité d'un bec Bunsen ou sous un PSM (poste de sécurité microbiologique).

[1] Milieu permettant uniquement la croissance de la bactérie *E. coli*

Licence CC BY-NC-ND 3.0

La surface et la quantité de solution bactérienne déposée sont récapitulées dans le Tableau II-2.

Tableau II-2 : Récapitulatif des dimensions et des quantités de solution

Surface à traiter	Surface	Quantité de suspension bactérienne déposée
Gélose	20 cm²	30 µL
Acier	20 cm²	50 µL
TiO_2	1,5 cm²	10 µL

Le volume de solution bactérienne déposée sur l'acier est plus important que sur gélose, pour une même surface, afin qu'il y ait suffisamment de contaminants malgré les étapes de préparation et de récupération.

II.5.4. Les expériences témoins

Dans cette partie est présenté l'ensemble des expérimentations nécessaires pour s'assurer de la pertinence de la démarche, telles que la détermination de la concentration initiale et la fiabilité des surfaces témoins.

II.5.4.1. Détermination de la concentration initiale

Une fois la culture réalisée, il est nécessaire de déterminer expérimentalement sa concentration initiale. L'ensemencement des surfaces à traiter a été réalisé au sommet de la phase exponentielle de la croissance bactérienne. La concentration en *E. coli* à ce moment-là est estimée à environ 10^9 UFC/mL (Unité Formant Colonie/mL) par spectrométrie UV-Visible, puis la concentration est déterminée plus précisément par la méthode de dilution/étalement expliquée ci-après.

L'estimation de la concentration initiale consiste à diluer quelques millilitres du bouillon de culture (10^9 UFC/mL) au dixième afin de réaliser une mesure spectrophotométrique UV-Visible. L'absorbance est mesurée pour une longueur d'onde de 580 nm afin de déterminer la concentration d'après la loi de Beer-Lambert (Équation II-17) linéaire jusqu'à A =0,5.

$$A_{580} = K * N \qquad \text{Équation II-17}$$

Où A_{580} est l'absorbance mesurée à λ = 580 nm, K le coefficient d'absorption spécifique d'*E. coli* (2.10^{-9}), N la concentration en UFC/mL.

Le principe de la dilution/étalement est d'ensemencer deux boites de Pétri pour chaque dilution de la culture (*i.e.* 10^2, 10^3,10^4 et 10^5) dans du sérum physiologique à 0,9 % (Figure II-10).

Licence CC BY-NC-ND 3.0

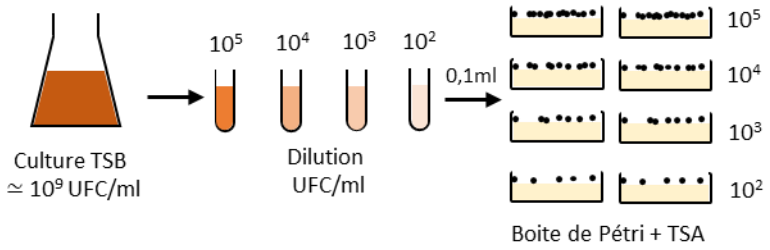


Figure II-10 : Détermination de la concentration initiale par la méthode dilution/étalement

Après ensemencement, les boîtes de Pétri sont incubées pendant 40h. Lorsqu'une boite devient comptable (entre 30 et 300 colonies), il est possible de remonter à la concentration initiale grâce à l'Équation II-18.

$$N = \frac{\sum C}{Vtot} \times Vs$$ Équation II-18

Où N est la concentration initiale en UFC/mL, $\sum C$ est la somme des colonies de toutes les boites comptables, V_{tot} est le volume total d'échantillon = $((n_1V_1d_1) + (n_2V_2d_2) + \ldots)$ (avec d facteur de dilution, V volume et n nombre de colonies par boite de Pétri), V_s est le volume de référence choisi pour exprimer la concentration en micro-organismes dans l'échantillon.

Les deux techniques sont systématiquement utilisées, en commençant par la spectrophotométrie qui permet de donner une indication sur les dilutions à réaliser pour la deuxième méthode.

II.5.4.2. Surfaces témoins

L'utilisation de témoins a pour but de mettre en évidence les effets de la post-décharge sur les micro-organismes. Deux types de témoins ont été réalisés :

- témoins de développement bactérien : ensemencés et placés en étuve pour incubation dans le but de vérifier la croissance bactérienne,
- témoins gaz : ensemencés, exposés au gaz sans plasma et incubés. Ils suivent le même processus que les échantillons (mise en mouvement, débit de gaz d'argon, durée d'exposition). Ils servent à vérifier que le flux de gaz n'expulse pas la suspension exposée.

II.5.5. Exposition au plasma

Les expositions au plasma ont dans un premier temps été réalisées en mode statique avant de développer la mise en mouvement de l'échantillon. Différents paramètres peuvent être modifiés comme le débit de gaz plasmagène, la puissance micro-ondes, la distance buse-substrat ou encore le temps d'exposition tout en conservant une température de surface inférieure à 45 °C. En effet, *E. coli* se développe jusqu'à 50°C donc il est primordial de ne pas atteindre cette température sous peine de réaliser une inactivation thermique. Pour cela, des bandelettes indicatrices de température (VWR 620-9102) ont été systématiquement placées sur le substrat pour toutes les conditions opératoires afin de vérifier la température en surface des échantillons traités.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

II.5.5.1. Exposition statique

Les paramètres opératoires utilisés pour la réalisation des essais d'inactivation et leurs domaines de variation sont répertoriés dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Paramètres opératoires et leurs domaines de variation pour la désinfection en mode statique

Paramètres opératoires	Domaines de variation
Puissance micro-ondes	200 – 250 W
Débit d'argon plasmagène	3 – 10 slpm
Distance torche-substrat	30 – 35 mm
Temps d'exposition	10 – 30 s

Ces paramètres permettent, sauf pour certaines combinaisons non utilisées, d'obtenir des températures de surface inférieures à 45°C et ainsi éviter un effet thermique du plasma sur l'inactivation des bactéries.

II.5.5.2. Exposition dynamique

Pour traiter toute la surface de manière homogène et permettre le calcul d'un taux d'abattement (explicité au §II.5.7.3), l'échantillon a été mis en mouvement selon un mode créneau, représenté Figure II-11.

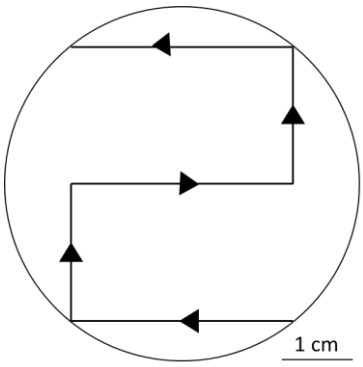


Figure II-11 : Schéma de la mise en mouvement de la boite de Pétri face au jet du plasma

Le nombre de passages maximum au-dessus de la boite selon la trajectoire décrite ci-dessus est de 3, au-delà la température de surface devient trop élevée (> 45°C). La vitesse de déplacement est de 5 mm/s.

II.5.6. Récupération des UFC

Lorsque la suspension bactérienne est déposée sur des surfaces autres que la gélose une récupération est nécessaire pour transfert vers un milieu nutritif. Cette récupération des UFC sur les surfaces d'acier ou de TiO_2 permet le dénombrement par la méthode de dilution étalement. Pour cela, l'échantillon est déposé dans une boite de Pétri fermée avec 4 mL de sérum physiologique et 10 g de billes de verre stériles. Ensuite, la boite de Pétri est placée dans un agitateur orbital pendant 3 minutes à 120 rpm. Le frottement des billes permet la récupération des UFC à la surface de l'échantillon dans la solution saline qui sera dénombrée

Licence CC BY-NC-ND 3.0

par la méthode de dilution/étalement. Le principe de récupération des UFC est représenté Figure II-12.

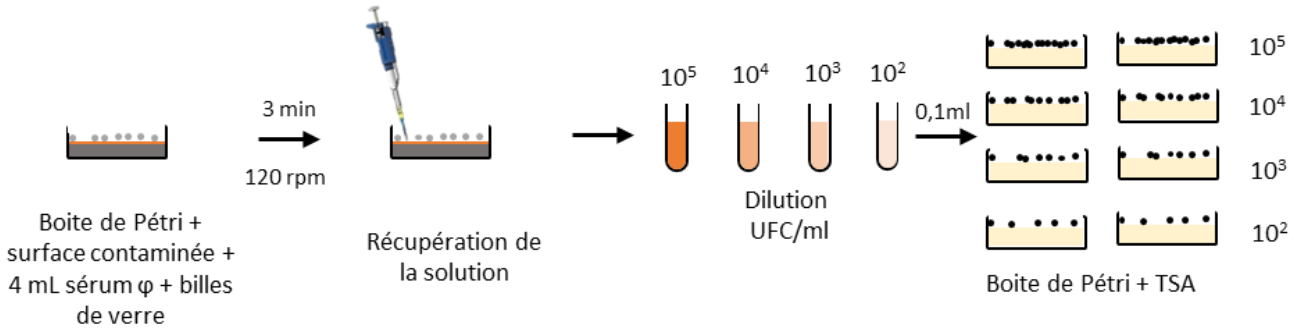


Figure II-12 : Schéma de récupération des UFC sur les surfaces contaminées

II.5.7. Dénombrement des colonies pour chaque échantillon

II.5.7.1. Gélose

Les boites de Pétri + TSA exposées au plasma sont incubées à 37°C pendant 24 heures. Durant l'incubation, une colonie se forme sur le milieu de culture à partir d'une UFC revivifiable (non inactivée par le plasma). Ce délai permet à l'ensemble des colonies revivifiables de se former et le comptage peut être réalisé. Une boite est considérée comptable lorsqu'elle contient entre 30 et 300 colonies.

II.5.7.2. Acier et TiO_2

À la suite de la récupération sur les échantillons, les UFC se trouvent en solution dans la solution d'eau physiologique. Ne sachant pas la quantité d'UFC devenant colonie, l'opération de dilution/étalement (Figure II-13) est obligatoire afin d'obtenir des boites comptables. Ensuite les boites sont incubées pendant 40 heures à 37°C puis l'opération de comptage comme décrite dans la partie précédente peut être réalisée sur les boites comptables.

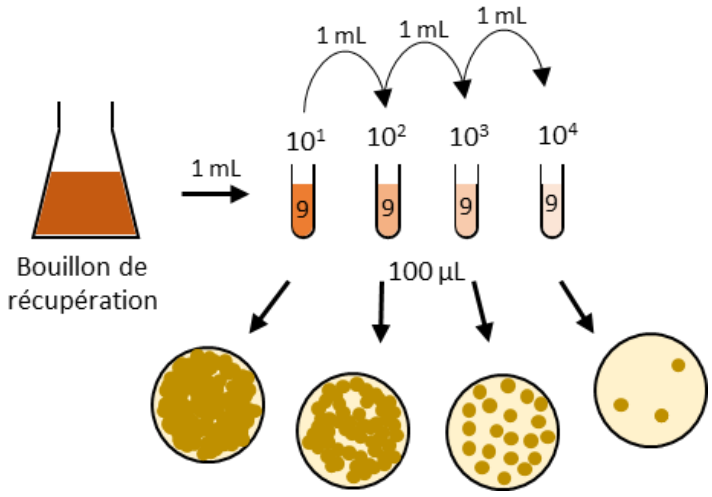


Figure II-13 : Schéma de dilution/étalement après récupération : seules les boites comprenant entre 30 et 300 colonies sont comptables.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

II.5.7.3. Taux d'abattement

Le taux d'abattement est représenté par la quantité d'UFC initialement déposée par rapport à la quantité d'UFC survivantes après traitement plasma.

Il est alors calculé d'après l' Équation II-19.

$$Taux\ d'abattement = Log\ (\frac{quantité\ initiale\ UFC\ (témoin)}{quantité\ finale\ UFC\ (essai)}) \qquad \text{Équation II-19}$$

II.6. Élaboration et caractérisation des dépôts de TiO_2

Les couches minces de TiO_2 présentées pendant ce travail ont été élaborées avec la TIA pour différentes conditions opératoires. Leurs microstructures ont été étudiées par différentes techniques de caractérisation comme la diffraction des rayons X (DRX) ou encore la microscopie électronique à balayage (MEB).

II.6.1. Élaboration des couches de TiO_2

Dans ce travail, le gaz plasmagène utilisé pour l'élaboration est l'argon (Alphagaz 1, AirLiquide) de qualité industrielle. Le réacteur étant à pression atmosphérique et ouvert à l'air, le dioxygène présent dans l'air ambiant constituera la principale source d'oxygène nécessaire à la formation du TiO_2. Cette hypothèse a été vérifiée dans les travaux précédents en analysant la phase plasma par spectroscopie d'émission optique [8,9].

II.6.1.1. Précurseur de titane

Pour l'élaboration des dépôts, le tétraisopropoxyde de titane (TTIP), un organométallique alcoxyde, est utilisé comme précurseur. La molécule est composée d'un atome de titane central entouré de 4 atomes d'oxygène reliés à des groupements carbonés (Figure II-14).

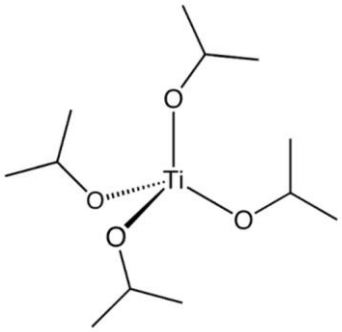


Figure II-14 : Formule développée de la molécule de TTIP

Le précurseur est liquide à la température de travail (37°C) et jusqu'à son point d'ébullition (232°C), il doit par conséquent être entrainé sous forme vapeur par un gaz porteur. Pour cela, il est introduit dans un réservoir à bullage thermostaté. La température est régulée

Licence CC BY-NC-ND 3.0

et maintenue constante à 37,5 °C par de l'eau circulant dans une double paroi. Ce dispositif est appelé bulleur[1] (Figure II-15).

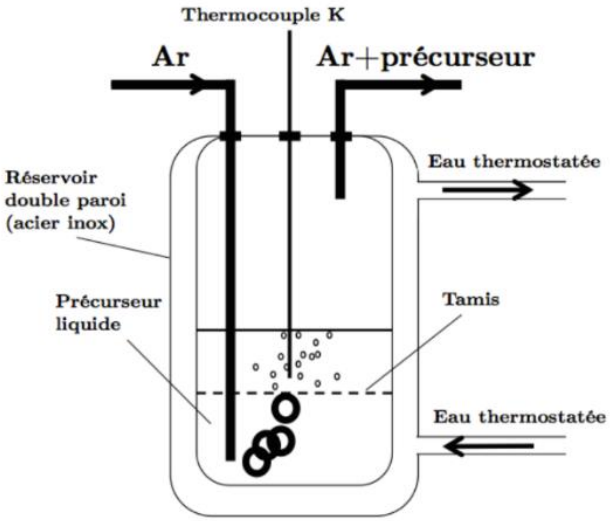


Figure II-15 : Réservoir de précurseur avec système d'entraînement par bullage[8]

La régulation de la température permet de contrôler la pression de vapeur du précurseur dans le bulleur selon l'Équation II-20.

$$D_{pr} = \frac{P_{pr}}{RT°} D_{Ar,p} \qquad \text{Équation II-20}$$

où D_{pr} est le débit de précurseur (mol/min), $D_{Ar,p}$ le débit volumique d'argon porteur dans les conditions standard (m^3/min), R la constante des gaz parfaits, T° la température standard (T° = 273,15 K).

La température de travail (T en Kelvin) détermine la pression de vapeur P_{vap} de TTIP selon l'Équation II-21.

$$\log(P_{vap}) = 9.837 - \frac{3193.7}{T} \qquad \text{Équation II-21}$$

L'évolution de la pression de vapeur en fonction de la température est représentée sur la Figure II-16. Dans ce travail, la température a été fixée à 37°C ce qui correspond à une pression de vapeur saturante de 45 Pa. La quantité de TTIP transportée en phase gazeuse est alors modifiée grâce au débit de gaz bullant dans le réservoir[2].

[1] En collaboration avec Guillaume Babule et Baptiste Boisserie, assistants ingénieurs à l'IRCER

[2] Dans la suite de ce manuscrit, les termes « débit de précurseur » et « débit de TTIP » seront parfois employés pour désigner le débit d'argon porteur de TTIP.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

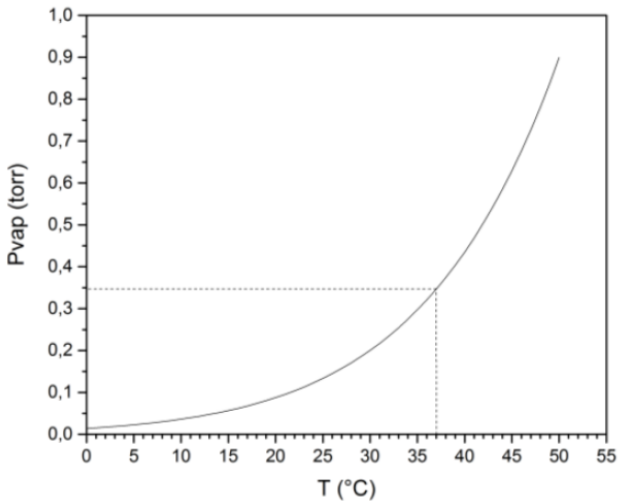


Figure II-16 : Évolution de la pression de vapeur saturante de TTIP en fonction de la température

Le gaz introduit dans le bulleur devrait être saturé en vapeur de précurseur puis acheminé à la buse cependant il est possible que la quantité de précurseur soit surestimée. Néanmoins ce système est très reproductible[9]. Les gaz sont acheminés dans des conduites en acier inoxydables chauffées à 70 °C grâce à une résistance chauffante afin d'éviter la condensation du précurseur dans les lignes. La première ligne achemine l'argon plasmagène dont le débit est modulable sur la gamme 0.5 -20 slpm par un contrôleur Brooks Smart Flow 5850S. La seconde ligne d'argon transporte le TTIP, le débit est contrôlé par un contrôleur Brooks Smart Flow 5800S étalonné de 0 à 1 slpm.

II.6.1.2. Paramètres opératoires

Les paramètres opératoires utilisés pour la réalisation des dépôts et leurs domaines de variations sont répertoriés dans le Tableau II-4.

Tableau II-4 : Paramètres opératoires et domaines de variation

Paramètres opératoires	Domaines de variation
Puissance micro-ondes	250 – 600 W
Débit d'argon plasmagène	3 – 17 slpm
Débit de TTIP	0,2 slpm
Distance torche-substrat	10 mm
Vitesse de déplacement du porte substrat	1 mm/s

Le but est de compléter les travaux précédents[9] de façon à obtenir d'autres microstructures et ainsi permettre d'améliorer les propriétés photocatalytiques des films de TiO_2.

Le mode de dépôt dynamique développé dans le travail d'A. Perraudeau restera inchangé[9]. C'est un mode de type « créneaux » (Figure II-17) qui juxtapose des cordons espacés de 1 mm et chacun constitué de 8 passes. Cette configuration permet d'obtenir un dépôt homogène, en épaisseur et en microstructure, d'environ 1 cm².

Licence CC BY-NC-ND 3.0

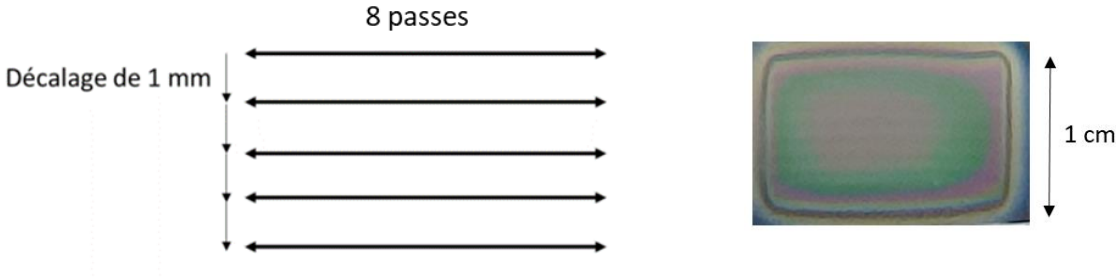


Figure II-17 : Schéma du mode de dépôt de type créneaux[9] et photographie d'un dépôt élaboré avec la TIA

Les dépôts de TiO_2 ont été réalisés sur des morceaux de wafers de silicium. Ces derniers sont orientés selon le plan (100), dopés au bore et sont d'une épaisseur de 525 ± 25 µm. La stabilité en température des wafers et la facilité de caractérisation sont des points essentiels dans le choix du substrat. Chaque morceau de wafer est préalablement nettoyé à l'éthanol avant mise en place afin d'éviter les poussières ou contaminations qui pourraient occasionner un défaut au dépôt.

II.6.2. Techniques de caractérisation

Dans ce paragraphe, les différentes techniques de caractérisation microstructurales et fonctionnelles des films minces de TiO_2 seront décrites. Les techniques de caractérisations utilisées sont principalement le microscope électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge pour la photocatalyse.

II.6.2.1. Analyse morphologie : MEB

En microscopie électronique à balayage, un faisceau électronique (électrons primaires) dont l'énergie varie généralement entre 1 keV et 20 keV bombarde la surface de l'échantillon à observer. Leurs interactions avec la matière provoquent l'extraction d'électrons secondaires et rétrodiffusés et de photons X. L'intensité des électrons secondaires varie avec la topographie. D'autres informations telles que le contraste chimique et la composition élémentaire sont obtenues grâce à la réémission des électrons rétrodiffusés et des photons X.

Pour cette étude, un MEB équipé d'un canon à effet de champ (MEB-FEG) a été utilisé[1]. La source de ce type de microscope est une pointe très fine de tungstène qui permet d'obtenir un faisceau d'électrons primaires très fin. Le spot de ce faisceau sur la surface est très précis et très intense, avec une brillance 100 fois supérieure à un MEB classique. La résolution et la qualité des micrographies sont meilleures pour l'observation d'échantillons de taille nanométrique.

Afin de faciliter l'observation des échantillons, une fine couche de platine d'environ 5 nm d'épaisseur a été déposée à la surface de chaque échantillon. Les échantillons ont été observés en coupe transverse et en surface en mode InLens, avec une EHT (Extra Haute Tension) équivalent à 1 kV.

[1] Les observations ont été réalisées en collaboration avec Eloïse Hyvernaud et Patrice Duport sur le MEB-FEG LEO 1530 ZEISS au laboratoire IRCER, ainsi qu'avec Julien Fougeyrollas et Jonathan Emo sur le MEB ZEISS Supra 40 du CITRA.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

II.6.2.2. Analyse structurale : diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation qui permet de définir la nature des phases cristallines d'un matériau (massif ou poudre).

Un faisceau de rayons X monochromatiques émis par une source irradie l'échantillon à analyser. Les ondes incidentes sont diffusées par les atomes créant un phénomène de diffraction. Des pics d'intensité sont détectés pour un angle d'incidence donné si la condition de Bragg est respectée. Chaque pic peut donc être attribué à une distance inter réticulaire caractéristique du cristal étudié. La présence d'orientations préférentielles dans l'échantillon peut être déterminée en conditions de Bragg-Brentano.

Le diffractomètre utilisé dans cette étude est de type D8 Advance (Bruker) dans la configuration Bragg-Brentano en mode θ-θ. La source utilisée est composée d'une anode en cuivre dont la raie Kα (0,154nm). Le détecteur est mobile à une vitesse de 2ω ce qui permet la détection en continu. L'intensité collectée et la résolution des diffractogrammes sont considérablement augmentées. Les diffractogrammes sont obtenus pour un pas choisi de 0,01° pour un temps d'intégration de 1,152 s et sur une plage angulaire (2θ) de 20 à 60°.

Le dioxyde de titane se présente sous trois polymorphes : l'anatase, le rutile et le brookite. Chacun de ces polymorphes est défini par une empreinte spécifique d'angles de diffraction des rayons X incidents à l'échantillon. La Figure II-18 représente les diffractogrammes théoriques des fiches ICDD utilisées pour l'identification des pics.

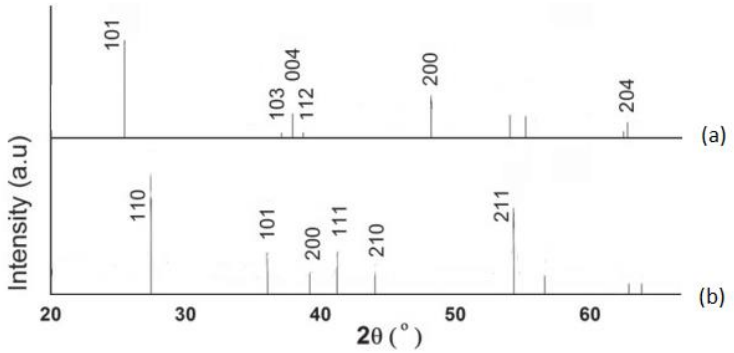


Figure II-18 : Fiches référentes spécifiques au TiO_2 (a) anatase 00-021-1272, (b) rutile 00-021-1276[141]

II.6.2.3. Propriétés photocatalytiques[1]

Les propriétés photocatalytiques ont été évaluées grâce à la photo-dégradation de l'acide stéarique, une molécule organique à longue chaine carbonée jouant le rôle de polluant (Figure II-19). L'acide stéarique a été dilué dans du chloroforme à une concentration de 8,8. 10^{-3} g/L.

Figure II-19 : Formule chimique de l'acide stéarique

[1] En collaboration avec Laurène Youssef, Maître de conférences, IRCER

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Les dépôts de TiO_2 ont été immergés dans l'acide stéarique puis la face arrière a été nettoyée. Les échantillons ont ensuite été irradiés sous lumière UV (365 nm, Babb Co) (Figure II-20). La distance entre la lampe et le substrat a été fixée afin d'avoir une irradiance comprise entre 6,5 et 7 $mW.cm^{-2}$, mesurée avec un radiomètre (Vilber VLX 3W).

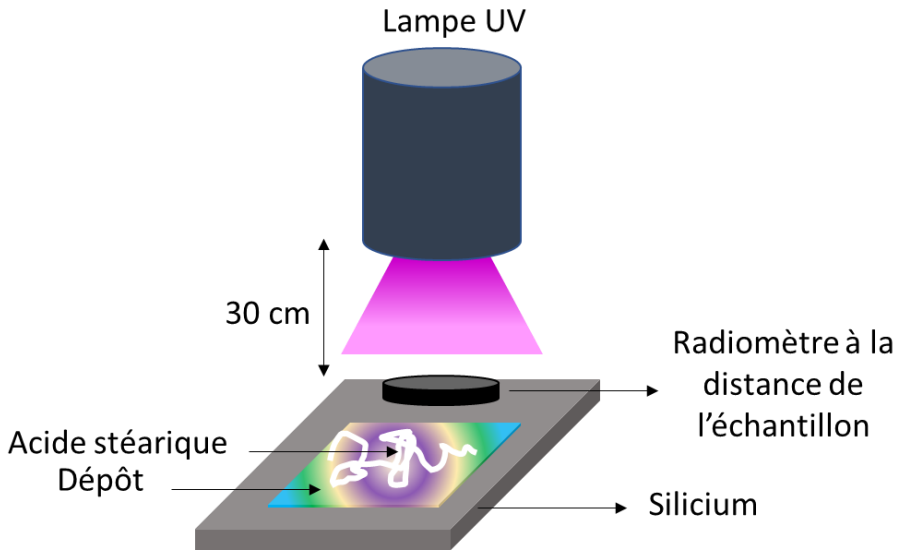


Figure II-20 : Schéma descriptif du dispositif utilisé pour l'irradiation des dépôts de TiO_2

Les échantillons ont été irradiés pendant 20 minutes, puis l'évolution des bandes de stretching de C-H entre 2800 et 3000 cm^{-1} de l'acide stéarique a été mesurée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Cette opération a été répétée toutes les 20 minutes jusqu'à 100 minutes.

La cinétique de dégradation a été calculée avec la formule suivante :

$$Dégradation\ (\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} * 100 \qquad \text{Équation II-22}$$

avec A_0 l'intégration de la bande de stretching de C-H avant irradiation, A_t l'intégration de la bande de stretching de C-H à l'instant t.

La répétabilité de la mesure a été vérifiée : les résultats présentés sont une moyenne de 3 échantillons.

II.7. Conclusion

Ce deuxième chapitre a permis de présenter l'ensemble des techniques utilisées durant ce travail. Dans une première partie, le montage expérimental de la TIA et son fonctionnement ont été détaillés.

Les deux parties suivantes ont abordé l'approche procédé de ce travail, dans un premier temps le diagnostic du plasma par spectroscopie d'émission optique et enfin la connaissance de la température de substrat par voies expérimentale et numérique. Ces techniques ont pour

Licence CC BY-NC-ND 3.0

but d'apporter des informations-clés dans la compréhension des processus, telles que les températures d'excitation, de gaz et de substrat.

Pour finir, les dernières parties de ce chapitre ont été consacrées à la mise en place des protocoles nécessaires pour évaluer l'inactivation bactériologique par plasma puis à l'élaboration et aux caractérisations des dépôts d'oxydes. Pour l'inactivation des bactéries, l'ensemble des étapes mises en œuvre de la préculture au dénombrement final ont été expliquées. Pour les dépôts d'oxydes, l'élaboration et les méthodes de caractérisation utilisées comme la DRX et le MEB ont été décrites. Ces deux domaines d'application peuvent être complémentaires, les propriétés photocatalytiques du TiO_2 pourraient permettre d'augmenter l'efficacité du traitement en les couplant à l'inactivation par plasma.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Chapitre III. Analyse du plasma par spectroscopie d'émission optique et de ses effets thermiques associés

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, le plasma et les transferts thermiques associés sont étudiés afin de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques se produisant dans les conditions d'utilisation de la TIA pour des applications d'inactivation bactérienne et de dépôt de TiO_2. Le but principal des mesures réalisées par spectroscopie d'émission optique, hormis l'identification des espèces présentes, était d'étudier l'influence de la présence d'un substrat sur les caractéristiques du jet de plasma à savoir les températures d'excitation et de gaz. Ce travail a été fait pour les conditions 420 W-17 slpm et 250 W-13 slpm. Les spectres de référence ont été acquis pour une distance buse-substrat de 35 mm, pour laquelle le substrat n'a plus d'impact sur le plasma, cette condition est assimilée à une condition « sans substrat ». La décharge a été étudiée pour différentes distances buse-substrat de façon à mettre en évidence l'influence du porte-échantillon.

Les transferts thermiques induits par la décharge sur le porte-substrat ont été évalués pour différentes conditions opératoires par différents moyens : à l'aide d'un capteur de température, de bandelettes indicatrices et d'une simulation numérique réalisée à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics. La connaissance de la température de substrat a pour but de mieux comprendre les différentes microstructures des films de TiO_2 déposés et d'éviter l'inactivation thermique des bactéries.

III.2. Étude du plasma de la TIA par Spectroscopie d'Émission Optique

Dans cette partie, le plasma est caractérisé par spectroscopie d'émission optique (SEO). Les espèces présentes dans la décharge ont été identifiées, puis ses températures caractéristiques ont été déterminées. L'influence de la présence d'un substrat dans l'axe de la décharge et la nature de ce substrat sur les températures caractéristiques ont été également étudiées pour un plasma d'argon. Enfin, la décharge en présence de précurseur de TTIP a été analysée dans le but d'être plus représentatif des conditions de dépôt.

III.2.1. Identification des espèces d'un plasma d'argon

La première observation réalisée est relative à l'étude du plasma sur une large gamme spectrale (Figure III-1), entre 300 et 800 nm, afin d'identifier les espèces présentes au sein du plasma pour les conditions de dépôt, soit une puissance micro-ondes de 420 W et un débit de gaz plasmagène de 17 slpm. Les espèces moléculaires diatomiques d'azote (N_2 et N_2^+) ont été identifiées entre 300 et 450 nm. Leurs bandes rovibrationnelles sont présentes entre 315 et 381 nm pour le second système négatif de N_2, puis de 387 nm à 392 nm pour le premier système négatif de N_2^+. La présence de ces bandes moléculaires est due aux transitions énergétiques entre deux niveaux électroniques moléculaires $N_2(B^2\Pi_g \leftarrow C^3\Pi_u)$ et $N_2^+(X^2\Sigma_g \leftarrow B^2\Sigma_g^+)$. À partir de l'état fondamental $N_2(X)$, l'état $N_2(C)$ peut être peuplé par un grand nombre de réactions faisant apparaitre plusieurs têtes de bandes correspondant au second système positif N_2 aux longueurs d'ondes 315,9 nm, 337,1 nm, 357,7 nm, 375,5 nm et 380,5 nm[66,70,167,168,170] (Réactions III-1 à III-3) :

Licence CC BY-NC-ND 3.0

- par impact électronique :

$$N_2(X) + e^- \rightarrow N_2(C) + e^- \qquad \text{Réaction III-1}$$

- par transfert d'énergie :

$$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(C) + N_2(X) \qquad \text{Réaction III-2}$$

- par excitation Peening :

$$Ar^m + N_2(X) \rightarrow Ar + N_2(C) \qquad \text{Réaction III-3}$$

- par réaction radiative en cascade de $N_2(C)$ pour créer $N_2(A)$ et $N_2(B)$.

La bande rovibrationnelle du second système négatif de N_2^+ apparait d'après des mécanismes similaires[66,167,170] (Réactions III-4 et III-5) :

- par impact électronique :

$$N_2(B) + e^- \rightarrow N_2^+(X) + e^- + e^- \qquad \text{Réaction III-4}$$

- par transfert d'énergie :

$$N_2(X) + Ar^+ \rightarrow N_2^+(X) + Ar \qquad \text{Réaction III-5}$$

Cette réaction de transfert d'énergie peut être suivie d'une excitation par collision électronique (Réaction III-6) :

$$N_2^+(X) + e^- \rightarrow N_2^+(B) + e^- \qquad \text{Réaction III-6}$$

ou d'une réaction de dissociation permettant de produire des espèces atomiques d'azote (Réaction III-7) :

$$N_2^+(X) + e^- \rightarrow N + N^- \qquad \text{Réaction III-7}$$

La présence de l'ion Ar^+ n'est pas détectée sur le spectre, cependant sa présence est supposée dans ce type de plasma[70] et permettrait l'ionisation de $N_2(X)$ en $N_2^+(X)$, excité ensuite par collision électronique. De cette façon, des bandes du premier système négatif de N_2^+ sont détectables sur les spectres à 391,4 et 388,5 nm.

Les raies d'argon sont majoritaires entre 450 et 800 nm, dont certaines sont plus intenses pour les hautes longueurs d'onde. L'hydrogène atomique H_α est également détecté à 656,3 nm. Enfin l'azote atomique N* sous forme de trois de raies à 742,4 nm, 744,2 nm et 746,8 nm et le triplet de l'oxygène atomique O* entre 777,2 et 777,5 nm sont identifiés. La présence des molécules de N_2^+ et N* atomique témoigne également de la forte réactivité du plasma dans la mesure où la triple liaison N≡N et la double liaison O=O ont pu être rompues.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

La Figure III-1b montre que les mêmes espèces sont détectées pour les conditions opératoires 200 W – 7 slpm ce qui confirme l'introduction de l'air ambiant dans le jet de plasma et sa dissociation pour une faible puissance et un faible débit de gaz plasmagène.

Ces espèces sont caractéristiques d'une décharge à pression atmosphérique, elles ont été identifiées par Rincon *et al*[66] pour une puissance de 450 W et un débit d'argon de 5 slpm. Elles ont également été identifiées dans les travaux de thèse précédents pour les conditions opératoires 420 W-17 slpm [9].

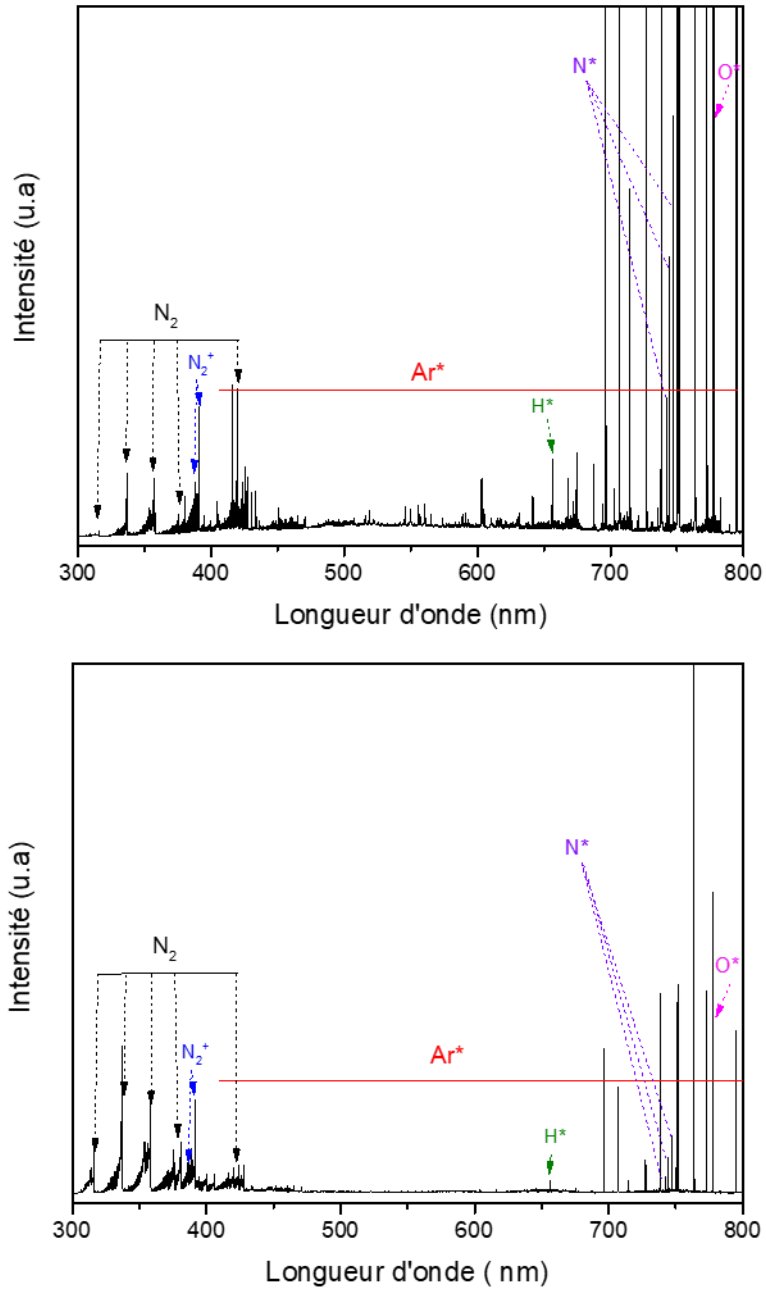


Figure III-1 : Spectre global d'émission du plasma d'argon sur la plage de longueur d'onde 300-800 nm (a) :420 W, 17 slpm, z = 7mm, (b) 200 W, 7 slpm, z = 7mm

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Les espèces détectées dans la décharge sont identiques quelles que soient les conditions opératoires, seule l'intensité des raies peut varier. Pour la suite de ce travail, les températures caractéristiques du jet plasma ont été déterminées pour les conditions 420 W-17 slpm et 250 W-13 slpm.

III.2.2. Influence de la hauteur du substrat

Dans le but de mieux comprendre les interactions entre le jet de plasma et le porte-échantillon, les températures caractéristiques du plasma ont été déterminées pour différentes distances buse – substrat (10, 20, 30 mm). Les acquisitions par SEO ont été réalisées à deux puissances différentes : 420 W, puissance micro-ondes de référence pour les dépôts de TiO_2, et 250 W, puissance minimale pour l'obtention d'un dépôt cristallisé. Les évolutions des températures caractéristiques du plasma ont été observées le long du jet, pour des distances à la buse de 5, 7, 9, 11 et 13 mm lorsque les conditions opératoires le permettaient.

III.2.2.1. Température d'excitation

La température d'excitation T_{exc} représente la population des états excités des espèces atomiques au sein du plasma. Comme mentionné dans le Chapitre II, la méthode du tracé de Boltzmann est employée pour déterminer cette température. Ainsi, 6 raies de l'argon correspondant à des niveaux énergétiques différents ont été sélectionnées. Ces raies sont listées dans le Tableau III-1, ainsi que leurs caractéristiques : le produit du poids statistique (g_i) avec la probabilité de transition (A_{ij}) et le niveau d'énergie du niveau supérieur émetteur (E_i).

Tableau III-1 : Raies de l'argon atomique (Ar*) utilisées pour la détermination de la température d'excitation

λ_{ij}(nm)	$A_{ij}.g_i$ (s^{-1})	E_i (eV)	Transition
603,21	$2{,}21.10^7$	15,1305	$(^2P_{3/2})\,4p \leftarrow (^2P_{3/2})\,5d$
687,13	$8{,}34.10^6$	14,7109	$(^2P_{3/2})\,4p \leftarrow (^2P_{3/2})\,4d$
693,77	$3{,}08.10^6$	14,6936	$(^2P_{3/2})\,4p \leftarrow (^2P_{3/2})\,4d$
703,03	$1{,}34.10^7$	14,8388	$(^2P_{3/2})\,4p \leftarrow (^2P_{3/2})\,6s$
738,40	$4{,}24.\ 10^7$	13,3022	$(^2P_{3/2})\,4p \leftarrow (^2P_{1/2})\,4p$
750,39	$4{,}5.10^7$	13,4799	$(^2P_{3/2})\,4s \leftarrow (^2P_{3/2})\,4p$
751,47	4.10^7	13,2730	$(^2P_{3/2})\,4s \leftarrow (^2P_{3/2})\,4p$

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Un ajustement mathématique selon un profil Lorentzien a été réalisé sur chaque raie, donnant l'intensité intégrée. La Figure III-2 montre un exemple de tracé de Boltzmann.

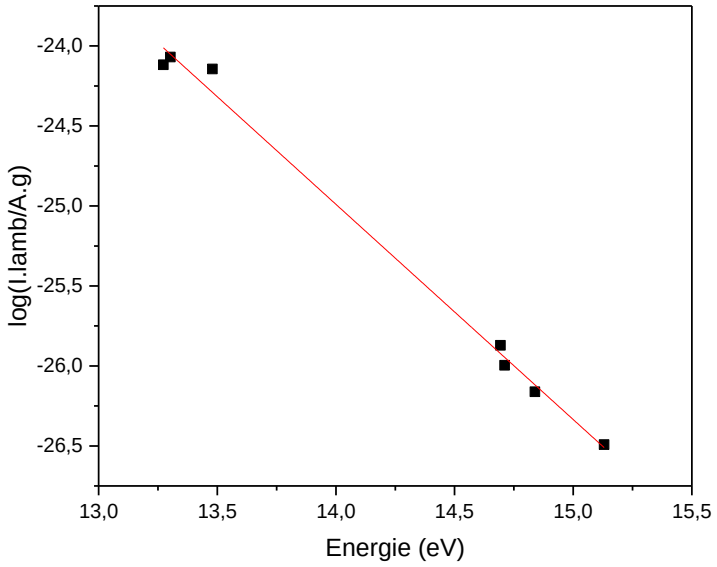


Figure III-2 : Exemple d'un tracé de Boltzmann obtenu à z = 5 mm à partir des raies d'argon pour les conditions opératoires de 420 W et 17 slpm

Sur une gamme d'énergie comprise entre 13,2 et 15,2 eV, les points sont alignés sur une droite dont le coefficient de corrélation est égal à $R^2 = 0,994$. Pour s'assurer de la fiabilité des résultats, il a été vérifié que le coefficient de corrélation était supérieur à 0,98 pour chaque tracé. La répartition linéaire des points permet de supposer que les niveaux d'énergie des états atomiques de l'argon suivent la loi de Boltzmann, il est donc possible de déterminer la température d'excitation T_{exc} à partir de la pente de cette droite.

Les valeurs de température d'excitation ont été obtenues avec cette méthode pour un substrat placé dans l'axe du plasma à 3 distances de la buse, 10 mm, 20 mm et 35 mm. La distance de 35 mm est considérée comme « sans substrat » en raison de la longueur du jet de plasma qui est bien inférieure. Ces températures ont été calculées pour deux conditions opératoires, 420 W - 17 slpm (Figure III-3) et 250 W - 13 slpm (Figure III-4).

Licence CC BY-NC-ND 3.0

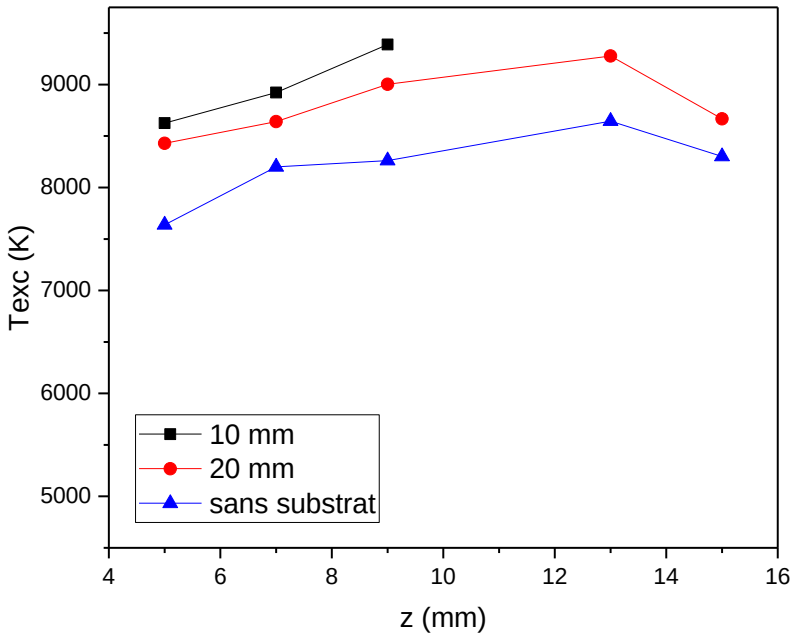


Figure III-3 : Évolution de la température d'excitation à 420 W 17 slpm pour différentes distances entre la buse et le substrat en acier

Pour la condition 420 W – 17 slpm (Figure III-3), les températures d'excitation augmentent le long du jet jusqu'à atteindre un maximum à 13 mm puis diminuent progressivement jusqu'à 15 mm. Les acquisitions n'ont pu être réalisées au-delà de 15 mm en raison de l'intensité trop faible des raies d'argon. La diminution de la température d'excitation après 13 mm pourrait être associée à la transition entre le dard et le panache du plasma. Elle peut également être due à une perte d'énergie des électrons qui entrent en collisions avec les espèces lourdes le long du jet plasma. La position du substrat dans l'axe de la décharge semble avoir une influence sur l'évolution des températures d'excitation. En effet, pour une distance d'observation donnée, la température d'excitation augmente en tout point du jet de plasma avec le rapprochement du substrat. Ce phénomène pourrait provenir d'un effet de confinement de la décharge par ce dernier.

Ces évolutions sont d'autant plus marquées à basse puissance (Figure III-4). Pour la distance buse-substrat la plus élevée, 20 mm, et sans substrat, la température d'excitation diminue le long du jet. Pour une distance buse-substrat de 10 mm, la température d'excitation augmente nettement le long du jet jusqu'à atteindre un maximum d'environ 9500 K au voisinage du substrat. La présence de celui-ci dans l'axe de la décharge provoque une inversion de l'évolution de la température d'excitation, qui pourrait être due à un confinement thermique, une modification de l'impédance de sortie ou encore un couplage électromagnétique.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

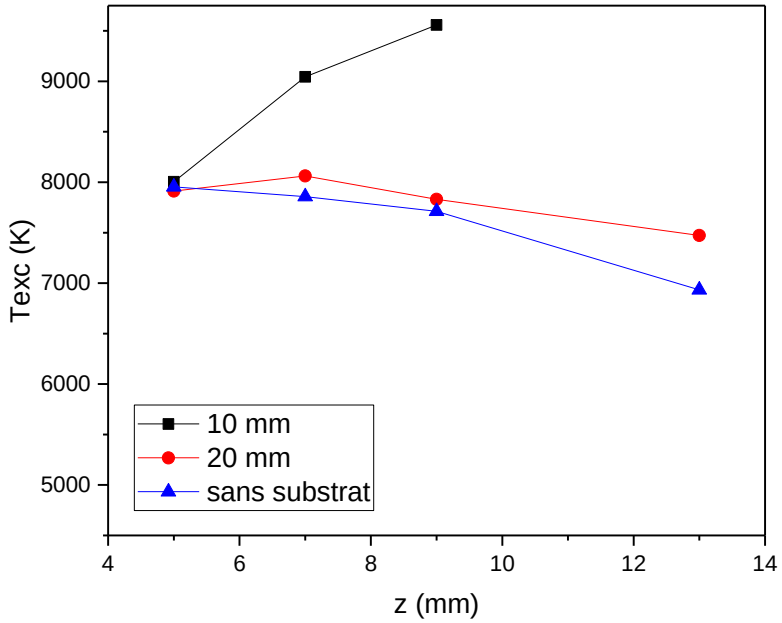


Figure III-4 : Évolution de la température d'excitation à 250 W et 13 slpm pour différentes distances buse substrat

Pour cette condition et à 5 mm de la buse, le substrat ne semble pas avoir d'effet sur la température d'excitation. Cette température à 5 mm est d'environ 8000 K pour la condition 250 W – 13 slpm et comprise entre 7600 et 8700 K pour 420 W – 17 slpm. Les températures pour 420 W - 17 slpm sont supérieures, sauf celle sans substrat ce qui peut provenir de l'incertitude de mesure. Ces résultats peuvent s'expliquer par la plus grande puissance injectée au sein du plasma.

Il faut noter aussi que la présence du substrat se fait parfois sentir sur l'ensemble de la décharge (420 W-17 slpm) et parfois que sur une zone de la décharge (250 W-13 slpm). Pour la première condition, la recirculation des espèces à forte énergie pourrait se faire dès la base du jet de plasma ce qui expliquerait l'augmentation de la température en tout point, alors que pour la deuxième condition, l'augmentation de la température est seulement sur la partie supérieure du jet pour des distances d'observation de 7 et 9 mm.

Les températures d'excitation calculées pour ces deux conditions opératoires sont comprises entre 7000 et 9500 K. Dans la littérature, les valeurs rapportées se répartissent de 3000 à 10 000 K (Chapitre I, Tableau I-3) sans substrat dans l'axe de la décharge. Les températures d'excitation déterminées en présence d'un substrat ne peuvent être comparées car peu d'études existent sur le sujet.

Ces premiers résultats montrent que la présence d'un substrat dans l'axe de la décharge a une influence sur les températures d'excitation et pourrait donc avoir une influence sur les mécanismes se produisant dans la décharge. La présence de ce substrat pourrait également impacter une autre température caractéristique du plasma, la température du gaz.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

III.2.2.2. Température du gaz

La TIA produit un plasma hors équilibre thermodynamique. La température de rotation peut être déterminée si les niveaux de rotation sont peuplés selon une distribution du Boltzmann, pour différentes zones de la décharge. Cette condition est remplie si la durée de vie radiative T_{eff} de l'espèce prise en compte est plus longue que son temps de thermalisation T_{therm}. Pour le premier système négatif de N_2^+, la durée de vie radiative est de 90 ns alors qu'à la pression atmosphérique, T_{therm} est de l'ordre de la nanoseconde[185]. Ainsi, dans les mesures réalisées dans ce chapitre, il est supposé que $T_{rot} = T_{gaz}$. La température rotationnelle T_{rot}, peut être déterminée en réalisant des tracés de Boltzmann ou en utilisant des outils de simulation spécialisés. Ainsi, les spectres acquis expérimentalement ont été comparés à des spectres simulés au moyen du logiciel Specair.

Un ajustement mathématique a été réalisé sur la bande moléculaire de N_2^+ dont la tête de bande se situe à 391,4 nm et sur une plage de longueur d'onde de 381 à 394 nm. Un exemple de comparaison entre un spectre simulé et le spectre expérimental est présenté sur la Figure III-5.

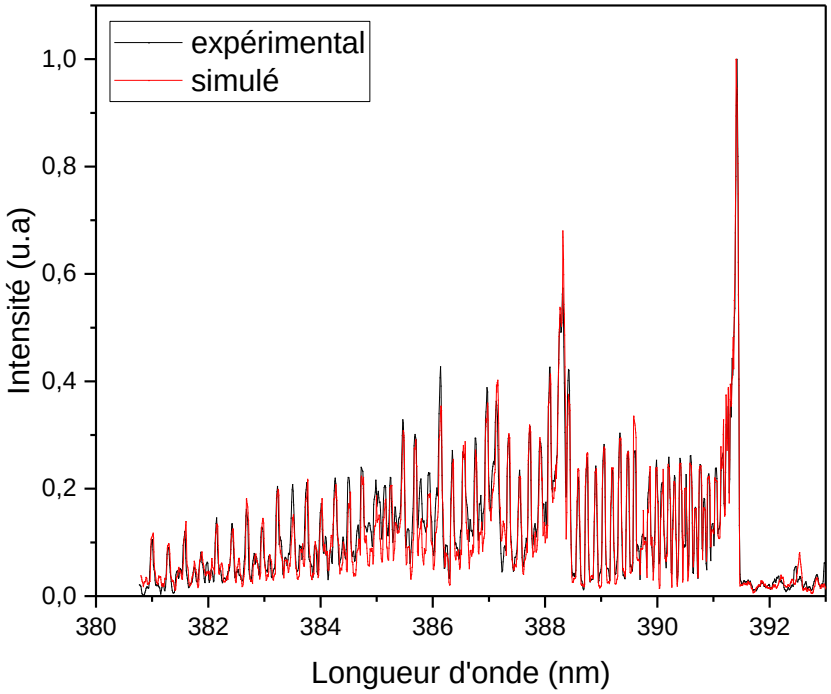


Figure III-5 : Fit de la bande moléculaire N_2^+ entre le spectre expérimental (420W – 17 slpm – z = 7 mm) et simulé.

Pour obtenir une superposition optimale du spectre expérimental et théorique, différents systèmes moléculaires ont été pris en considération lors de la simulation (Figure III-6). Ainsi, la contribution du système CN violet a été superposée à la bande moléculaire correspondant au N_2^+. En effet, sa présence a souvent été remarquée dans les décharges à pression

Licence CC BY-NC-ND 3.0

atmosphérique opérant à l'air ambiant[66,70,178]. La contribution venant du second système positif de N_2 dont la tête de bande se trouve à 420 nm a également été ajoutée.

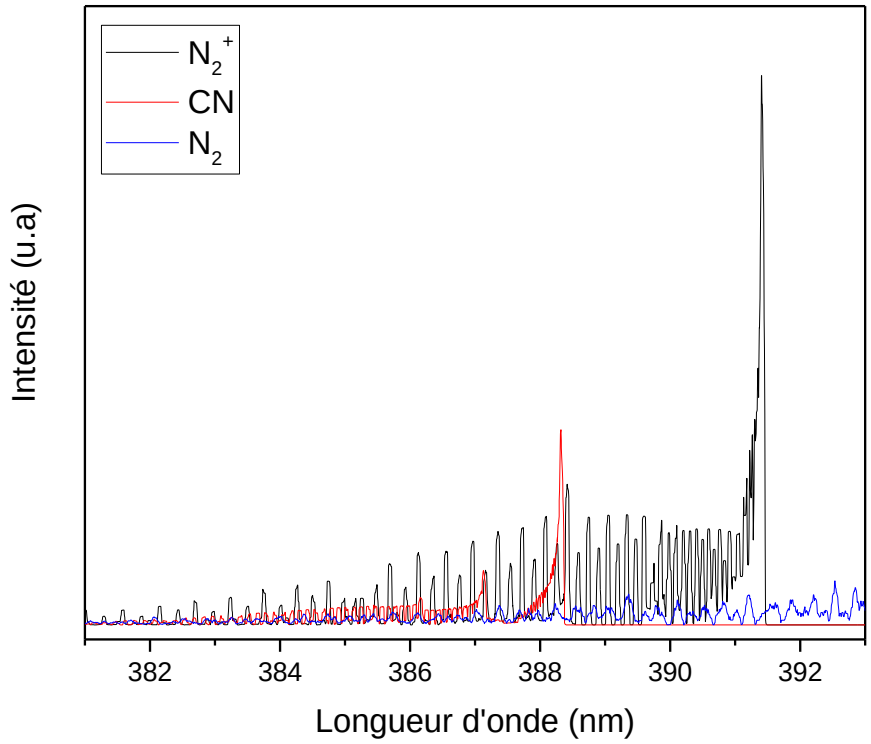


Figure III-6 : Contribution des système présents sur la plage de longueur d'onde étudiée

La superposition de ces trois systèmes permet d'obtenir une température de gaz et son résidu associé. Pour tous les résultats présentés dans ce manuscrit, le résidu maximal toléré est 0,01. Dans un premier temps, les températures de gaz ont été calculées pour le point de référence des travaux de thèse précédents : 420 W, 17 slpm et sans substrat. L'évolution de la température le long du jet est représentée Figure III-7. Elle est comprise entre 3000 et 3300 K et augmente faiblement le long du jet. Dans les travaux d'A. Perraudeau[9], les températures de gaz obtenues pour les mêmes conditions opératoires étaient légèrement supérieures et étaient comprises entre 3650 et 3890 K. Cette différence pourrait s'expliquer par une puissance réfléchie un peu différente suite aux ajustements du dispositif (changement ou érosion de la buse).

Licence CC BY-NC-ND 3.0

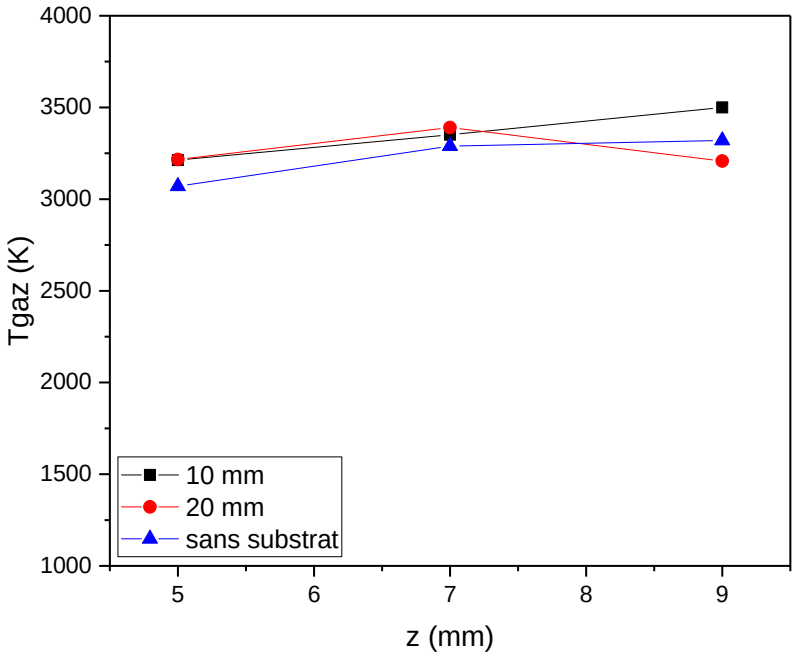


Figure III-7 : Évolution de la température du gaz pour 420 W - 17 slpm en fonction de la distance à la buse pour différentes positions de substrat en acier (10, 20 mm et sans substrat)

Les températures de gaz pour un substrat placé dans l'axe de la décharge à 10 ou 20 mm de la sortie de buse sont également comprises entre 3000 et 3500 K. La température de gaz augmente légèrement le long du jet, entre 5 et 9 mm. Dans les plasmas où l'air s'engouffre dans la décharge, plusieurs phénomènes peuvent être responsables de l'échauffement le long de celle-ci [186–189] : les recombinaisons exothermiques de l'azote et de l'oxygène, les désexcitations des atomes et des molécules et les relaxations vibrationnelles et rotationnelles de N_2.

Pour la condition opératoire 420 W – 17 slpm, la position du substrat dans l'axe de la décharge ne semble pas avoir d'influence sur la température de gaz puisque les températures calculées et leurs évolutions le long de la décharge restent semblables. Les mêmes acquisitions ont été réalisées pour une condition opératoire de 250 W – 13 slpm, les résultats sont présentés sur la Figure III-8.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

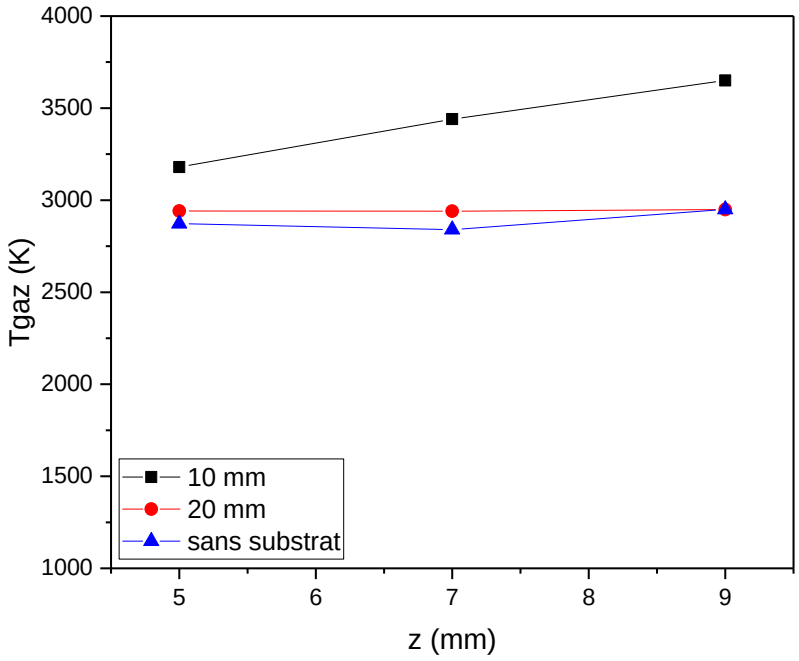


Figure III-8 : Évolution de la température du gaz pour 250 W - 13 slpm en fonction de la distance à la buse pour différentes positions de substrat en acier (10, 20 mm et sans substrat)

Dans ce cas, deux tendances sont observées. Pour les acquisitions réalisées sans substrat et avec un substrat placé à 20 mm, T_{gaz} est comprise entre 2800 et 3000 K et reste constante le long du jet. Lorsque le substrat est placé à 10 mm dans l'axe de la décharge, la température de gaz est de 3200 K en sortie de buse jusqu'à atteindre environ 3600 K à 9 mm au voisinage du substrat. Le confinement du plasma par le substrat a pour conséquence d'augmenter la température de gaz.

Les températures de gaz calculées sont dans la même gamme pour les deux puissances injectées, cependant elles restent plus élevées pour une puissance micro-ondes de 420 W. L'augmentation de la puissance micro-ondes favorise la dissociation et les recombinaisons des molécules, qui sont des réactions exothermiques et favorise les collisions électrons/particules lourdes.

Les températures de gaz calculées sont similaires aux températures de gaz issues de la littérature qui sont comprises entre 1000 et 5750 K (Chapitre I, Tableau I-2). Cependant, les débits de gaz plasmagène utilisés dans la littérature ne dépassent pas 10 slpm. Comme pour les températures d'excitation, les résultats avec le substrat ne peuvent pas être comparés à la littérature en raison du manque d'études sur ce cas de figure.

III.2.2.3. Bilan

Dans cette partie, l'influence de la hauteur du substrat dans l'axe de la décharge sur les températures d'excitation et de gaz a été étudiée pour deux conditions opératoires : 250 W-13 slpm et 420 W-17 slpm. Le substrat a été placé à 10, 20 et 35 mm de la buse. Les températures d'excitation calculées sont comprises entre 7000 et 9500 K. Pour la condition 420 W-17 slpm,

Licence CC BY-NC-ND 3.0

elle augmente le long du jet puis diminue à partir de 13 mm. De plus, pour une même distance d'observation z, la température d'excitation augmente lorsque la distance buse-substrat diminue. Les effets de la position du substrat sont plus marqués pour la température d'excitation pour la condition 250 W-13 slpm. En effet, deux tendances peuvent être observées : lorsque le substrat est éloigné de la buse, la température d'excitation diminue le long du jet alors que pour un substrat à 10 mm la température augmente le long du jet jusqu'à atteindre 9500 K. Il existe une longueur de jet critique pour laquelle le plasma ne voit pas le substrat. En effet, le substrat n'a pas d'effet si la longueur du jet est inférieure à la distance buse-substrat.

Les températures de gaz suivent la même tendance, elles sont comprises entre 2700 K et 3700 K et les effets du substrat sont seulement visibles pour la condition 250 W-13 slpm. Pour une distance z donnée, T_{gaz} peut augmenter de 500 à 1000 K en fonction de la position du substrat. Cette dernière a une influence sur les températures caractéristiques du plasma lorsqu'il est placé à 10 mm de la buse, cependant cette influence est uniquement visible pour la condition opératoire 250 W-13 slpm. L'augmentation des températures caractéristiques du plasma au voisinage du substrat pourrait être expliquée par la création d'un vortex de recirculation des espèces par impact sur le substrat comme montré dans les travaux de thèse précédents[8].

Peu d'études se sont intéressées à l'influence d'un substrat dans l'axe de la décharge sur les températures caractéristiques du plasma. Cependant, T. Darny[190] a étudié l'influence du substrat sur la production d'espèces dans le plasma. Pour cela, une décharge à barrière diélectrique coaxiale a été utilisée avec l'hélium comme gaz plasmagène. Un substrat a été placé à 1,5 cm de la sortie du capillaire et les intensités des émissions des espèces ont été comparées avec un jet sans substrat. L'émission du second système positif de l'azote à 337,1 nm est 8,5 fois supérieur en présence d'un substrat, et les émissions de N_2^{+*} à 391,4 nm et de O* à 777,2 nm sont 6 fois plus intenses. Le substrat influence clairement la production d'espèces dans le jet plasma.

L'influence du substrat, lorsqu'il est en interaction avec le jet de plasma modifie les propriétés du plasma. Les caractéristiques physiques de ce substrat pourraient éventuellement avoir une influence sur le plasma en modifiant l'impédance, en créant des recirculations de fluide ou des transferts thermiques. De plus, lors de dépôt de couches minces de TiO_2, différentes microstructures ont pu être réalisées en changeant la nature du substrat pour des paramètres opératoires identiques, cela pourrait être dû aux caractéristiques de ce substrat.

III.2.3. Influence de la nature du substrat

Afin d'évaluer l'influence de la nature du substrat sur les températures caractéristiques du plasma, plusieurs matériaux de conductivité thermique, permittivité diélectrique, diffusivité thermique et résistivité différentes ont été utilisés : acier, silicium, alumine et dépôt de dioxyde de titane réalisé par projection thermique. Quelques caractéristiques physiques des substrats sélectionnés sont répertoriées dans le Tableau III-2.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Tableau III-2 : Caractéristiques physiques des substrats sélectionnés.

	Permittivité diélectrique ($F.m^{-1}$)	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Diffusivité thermique (10^{-6} m^2/s)	Résistivité ($\Omega.m$)
Si	11,7	148	88	0,01-0,2
Al_2O_3	9,5-11	39	12	10^{12}
TiO_2	45	2,5-5	1,7	10^{8}
Acier		45-55	12-15	$6,9.10^{-8}$

L'objectif est d'étudier si la nature du substrat pourrait avoir une influence sur la décharge en modifiant le couplage électromagnétique ou encore les transferts thermiques et de comprendre quels paramètres pourrait faire varier les caractéristiques de la décharge.

III.2.3.1. Température d'excitation

Les résultats de la partie précédente ont montré que les effets du substrat dans l'axe de la décharge sont plus visibles à basse puissance. Pour cette raison, les caractérisations spectroscopiques en utilisant différentes natures de substrat ont été réalisées pour la condition 250 W-13 slpm. Le substrat a été placé à 10 mm dans l'axe de la décharge pour que celle-ci soit en contact direct avec lui. L'évolution de T_{exc} le long du jet pour les quatre substrats est représentée sur la Figure III-9.

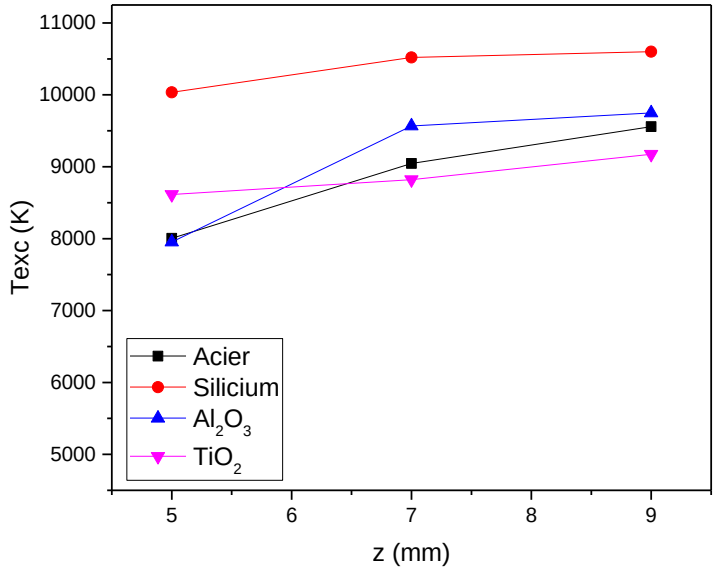


Figure III-9 : Évolution de la température d'excitation le long du jet de plasma pour 4 types de substrat placé à 10 mm de la buse (250W-13 slpm)

Les températures d'excitation obtenues pour ces conditions opératoires sont comprises entre 8000 et 10500 K. La température augmente le long du jet de plasma quelle que soit la

Licence CC BY-NC-ND 3.0

nature du substrat utilisé. Lorsque le substrat en vis-à-vis du plasma est composé d'acier, d'alumine ou de dioxyde de titane, T_{exc} augmente le long du jet et est comprise entre 8000 K et 9500 K. Cependant, quand un substrat en silicium est utilisé, T_{exc} est supérieure à 10000 K, jusqu'à atteindre environ 10500 K.

Au vu de ces premiers résultats, il semblerait que le silicium qui présente une diffusivité thermique plus élevée ait une influence plus marquée sur la température d'excitation. Cependant, les mécanismes mis en jeu restent à ce jour difficiles à appréhender. Des hypothèses ont été réalisées en prenant en compte la permittivité et la conductivité thermique des substrats utilisés, cependant ces propriétés ne semblent pas avoir de lien avec les températures calculées.

III.2.3.2. Température de gaz

L'influence de la nature du substrat sur la température de gaz a également été étudiée. Les résultats sont présentés sur la Figure III-10.

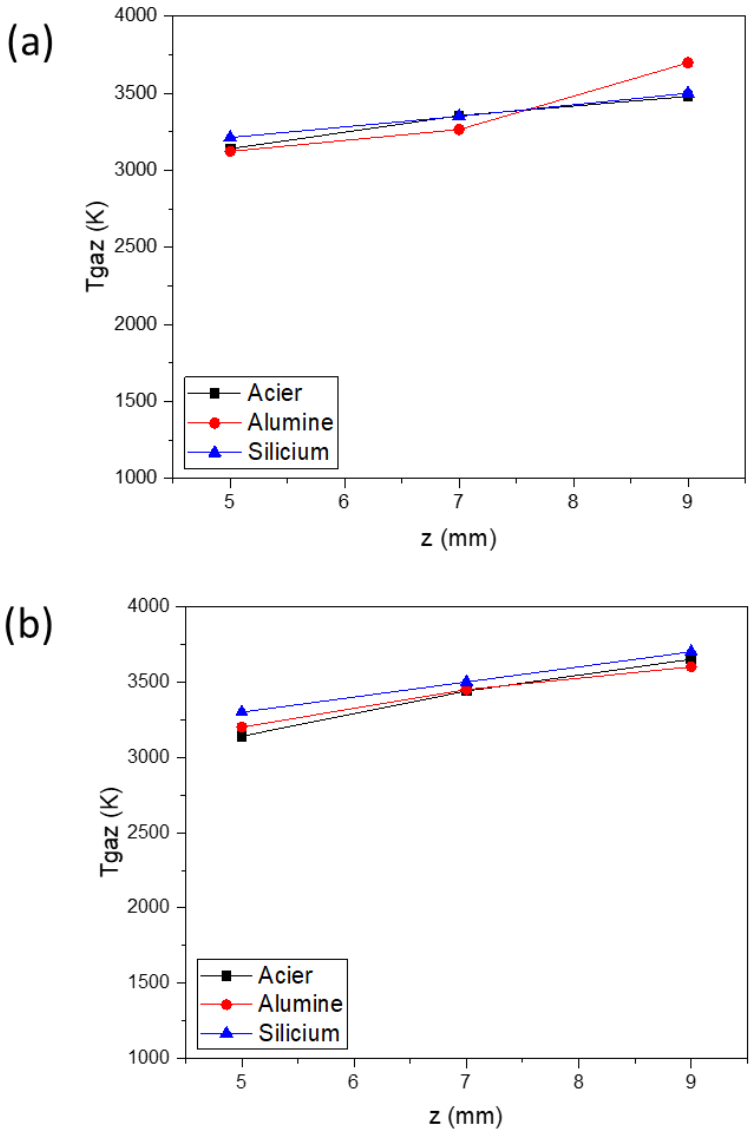


Figure III-10 : Évolutions des températures de gaz le long du jet de plasma pour 3 types de substrat placé à 10 mm de la buse pour (a) 420 W-17 slpm et (b) 250W-13 slpm

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Avec un substrat placé à 10 mm dans l'axe de la décharge, les températures de gaz sont dans le même ordre de grandeur pour les 2 conditions opératoires étudiées. Elles sont comprises entre 3000 et 3600 K, en augmentant le long de la décharge. Pour une distance donnée, les valeurs calculées ont un écart maximum de 300 K. Cet écart n'est pas assez significatif pour mettre en évidence une influence de la nature du substrat bien que le substrat ait quand même une influence. La différence de température peut provenir d'incertitudes lors de l'ajustement mathématique entre les spectres théorique et calculé au moyen du logiciel Specair.

III.2.3.3. Bilan

L'influence de la nature du substrat sur les températures d'excitation et de gaz a été étudiée pour deux conditions opératoires : 250 W-13 slpm et 420 W-17 slpm. Différentes natures de substrat ont été utilisées, en acier, alumine, dioxyde de titane et silicium. Dans la partie précédente, il a été montré que le substrat avait plus d'influence lorsqu'il était placé à 10 mm de la buse donc l'influence de sa nature a été étudiée pour cette distance. Pour 250 W et 13 slpm, les températures d'excitation sont comprises entre 8000 K et 9500 K pour tous les types de substrat sauf le silicium. Pour ce dernier, T_{exc} est supérieure à 10000 K et peut atteindre environ 10500 K pour une distance buse-substrat de 9 mm. Seul le substrat silicium qui présente une diffusivité thermique plus élevée semble avoir une influence sur la température d'excitation.

Par ailleurs, bien que la présence d'un substrat semble avoir une influence sur les températures du plasma, la nature du substrat ne semble pas avoir d'influence sur la température de gaz. En effet, toutes les températures calculées sont comprises entre 3000 et 3600 K. De plus, elles sont similaires pour les deux conditions opératoires, la puissance injectée ne semble plus avoir d'effet lorsque le substrat est placé à 10 mm.

L'influence de la nature du substrat sur les températures caractéristiques du plasma a très peu été étudiée dans la littérature. Cependant, l'équipe du GREMI qui s'était intéressée aux effets de la présence d'un substrat dans l'axe du plasma s'est également intéressée à l'influence de la nature de ce substrat. Pour cela, une étude par SEO a été réalisée pour analyser cette influence sur les intensités d'émission de plusieurs espèces chimiques comme OH*, O* ou encore N_2* générées par une source DBD avec l'hélium comme gaz plasmagène[191]. Elle a été réalisée avec des surfaces aqueuses ou en plastique, une différence d'intensité des espèces est relevée suivant la surface utilisée. Par exemple, l'intensité normalisée de N_2* à 14 mm est de 0,15 pour une surface plastique et de 0,35 pour une surface aqueuse. Cette étude montre que la nature du substrat peut avoir une influence sur les espèces présentes dans le plasma et que la présence d'un substrat conducteur de l'électricité influence les propriétés physico-chimiques du plasma, contrairement aux substrats diélectriques qui ont peu d'influence. Dans notre cas, le substrat d'acier, plus conducteur, n'a pourtant pas d'effet plus marqué que les autres substrats.

III.2.4. Influence du TTIP

Dans cette partie, afin d'être au plus près des conditions de dépôt, la décharge est étudiée par SEO en présence du précurseur d'isopropoxyde de titane (TTIP), pour différentes conditions opératoires. Les espèces présentes dans le plasma ont été identifiées, puis les températures caractéristiques de la décharge ont été calculées.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Lors de l'introduction de vapeurs de TTIP dans le plasma d'argon, l'émission est dominée par les raies Ar et Ti (Figure III-11). En plus des raies d'émission de l'argon qui sont attendues, de nombreuses raies d'atomes de Ti apparaissent entre 400 et 520 nm. Les espèces atomiques Ti^+ et Ti* sont observables ce qui prouve la décomposition du TTIP dans la décharge. De plus, les émissions de bandes moléculaires CN résultant de l'interaction des fragments de TTIP avec le N provenant lui-même de N_2 issu de l'air ambiant sont présentes entre 387 et 388 nm. Le carbone provenant du TTIP est également mis en évidence par les bandes moléculaires appartenant au système de Swan de C_2 visibles à 512 et 563 nm. Comme CN, le radical C_2 peut provenir d'une fragmentation partielle du précurseur ou d'une fragmentation complète suivie d'une recombinaison des atomes de carbone. Les raies caractéristiques de l'engouffrement de l'air dans la décharge comme N_2, O*, N*, sont également visibles.

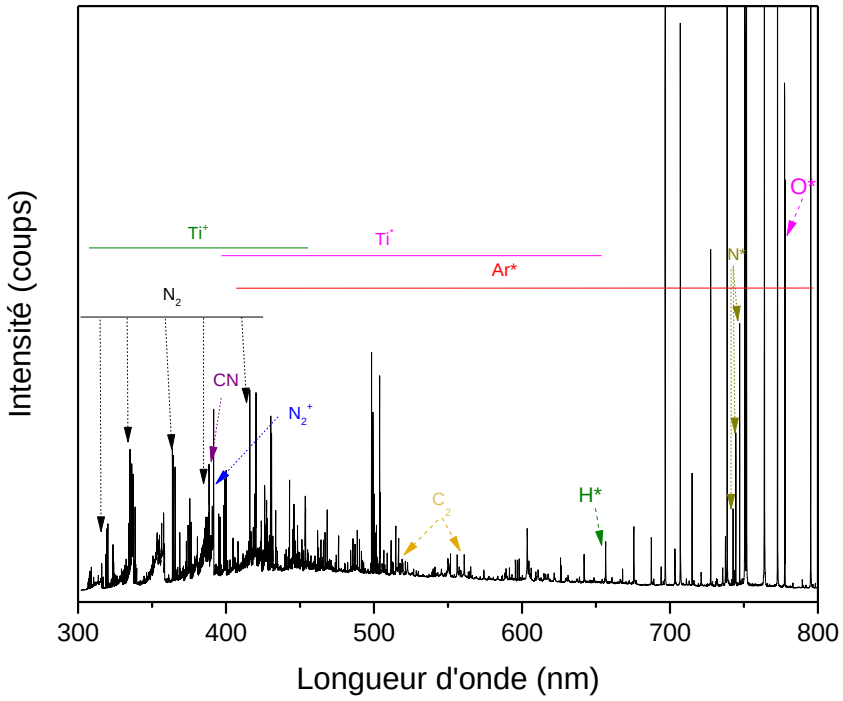


Figure III-11 : Spectre global d'émission du plasma d'argon en présence de TTIP sur la plage de longueur d'onde 300-800 nm (420 W, 17 slpm d'Ar, 0,2 slpm TTIP, z = 7mm)

La décomposition du précurseur TTIP dans la décharge a été vérifiée en mettant en évidence des espèces carbonées et les espèces atomiques Ti^+ et Ti*. L'identification de ces espèces montre la grande réactivité du plasma et la dissociation complète du précurseur de TTIP est envisageable. Ces espèces pourraient modifier les caractéristiques du plasma, notamment la température d'excitation en raison des faibles niveaux d'énergie des espèces métalliques.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

III.2.4.1. Température d'excitation

La température d'excitation a été étudiée le long du jet jusqu'à 9 mm seulement, en raison du substrat placé à 10 mm afin d'être le plus représentatif possible des conditions de dépôt. Le débit d'argon porteur de TTIP a été fixé à 0,2 slpm, le débit d'argon plasma à 17 slpm et la puissance micro-ondes à 420 W. La comparaison des températures d'excitation a été faite dans les mêmes conditions opératoires, seul le débit de TTIP a été modifié. L'évolution de la température d'excitation le long du jet est présentée sur la Figure III-12.

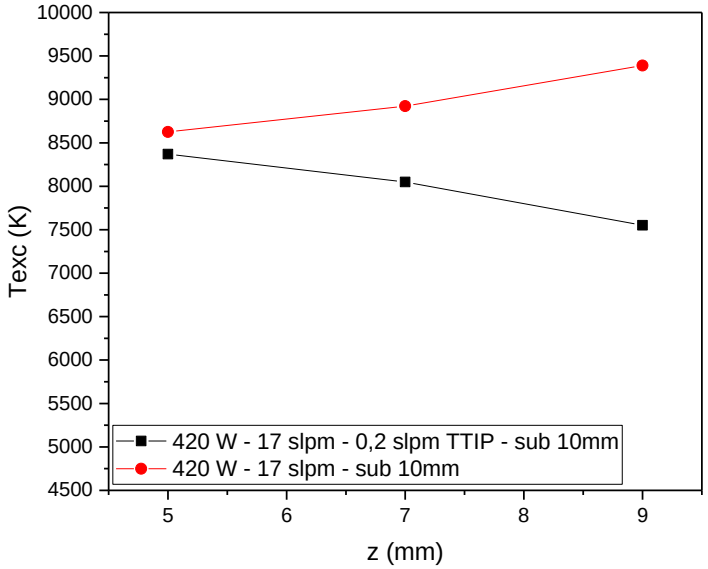


Figure III-12 : Température d'excitation pour une décharge à 420 W-17 slpm, avec un substrat à 10 mm dans l'axe de la décharge.

La courbe rouge a été réalisée sans TTIP et la courbe noire avec un débit gaz porteur de TTIP de 0,2 slpm. Les températures d'excitation calculées sont comprises entre 7500 et 9500 K. Pour une distance buse-substrat de 5 mm, T_{exc} est d'environ 8500 K pour les deux conditions. En présence de TTIP, la température d'excitation décroit le long du jet jusqu'à atteindre 7500 K. Au contraire, la température d'excitation augmente le long de la décharge jusqu'à 9500 K en l'absence de TTIP. L'écart entre les températures d'excitation est compris entre 200 et 2000 K en fonction de la distance considérée, néanmoins la température d'excitation est globalement plus basse suite à l'injection d'une faible quantité de TTIP. Ces résultats sont en accord en adéquation avec les travaux de thèse d'A. Perraudeau[9] qui obtenait des températures d'excitation comprises 8500 et 9000 K en présence de TTIP et d'un substrat à 10 mm. La diminution de la température d'excitation le long de la décharge pourrait être liée à la variation de la densité des espèces de titane le long du jet.

III.2.4.2. Température du gaz

L'ajout de TTIP dans la décharge, même en petite quantité (0,2 slpm de gaz porteur), implique la présence de molécules supplémentaires issues de la décomposition du précurseur. Comme expliqué au préalable, la température de gaz est calculée par ajustement mathématique de la bande moléculaire N_2^+ dont la tête de bande se situe à 391,4 nm. Les bandes moléculaires de N_2^+ avec et sans TTIP pour deux conditions opératoires, 420 W-17 slpm et 250 W-13 slpm, sont présentées sur la Figure III-13.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

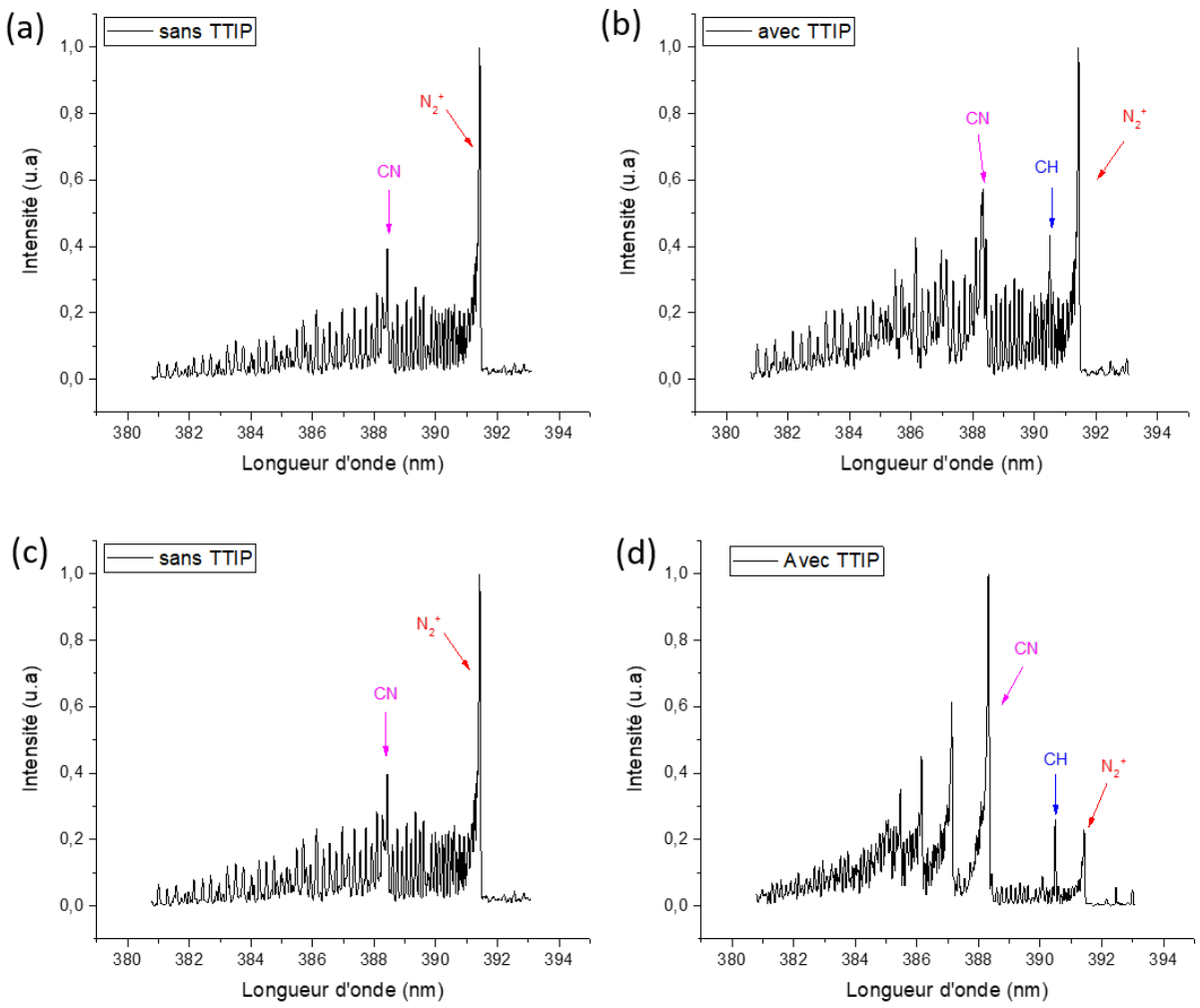


Figure III-13 : Bandes moléculaires de N_2^+ pour plusieurs conditions opératoires à z = 5 mm : (a) 420 W-17 slpm sans TTIP, (b) 420 W-17 slpm-0,2 slpm de TTIP, (c) 250 W-13 slpm sans TTIP et (d) 250 W-13 slpm-0,2 slpm de TTIP.

La Figure III-13(a) et la Figure III-13(c) montrent les bandes moléculaires de N_2^+ pour les conditions opératoires 420 W-17 slpm et 250 W-13 slpm sans TTIP. La molécule CN peut être identifié aux alentours de 388 nm au sein de la bande moléculaire de N_2^+. Après injection de 0,2 slpm de TTIP dans la décharge, pour la condition opératoire 420 W-17 slpm, la bande moléculaire de CN est plus intense et la présence d'un pic correspondant à la molécule CH peut être observé à 390,49 nm. Ces molécules peuvent être issues de la dissociation du TTIP ou de recombinaisons de fragments de TTIP avec des molécules de l'air ambiant. Ces espèces sont également présentes lorsque le plasma est produit à 250 W, 13 slpm et 0,2 slpm de TTIP (Figure III-13(d)), cependant le spectre moléculaire obtenu est caractérisé par un pic de la molécule CN beaucoup plus intense et une intensité réduite pour la molécule N_2^+.

L'intensité des têtes de bandes de CH et CN évolue le long de la décharge. Les rapports des intensités des raies de CH et CN par rapport à N_2^+, pour deux conditions opératoires : 420 W-17 slpm et 250 W-13 slpm, sont présentées sur la Figure III-14.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

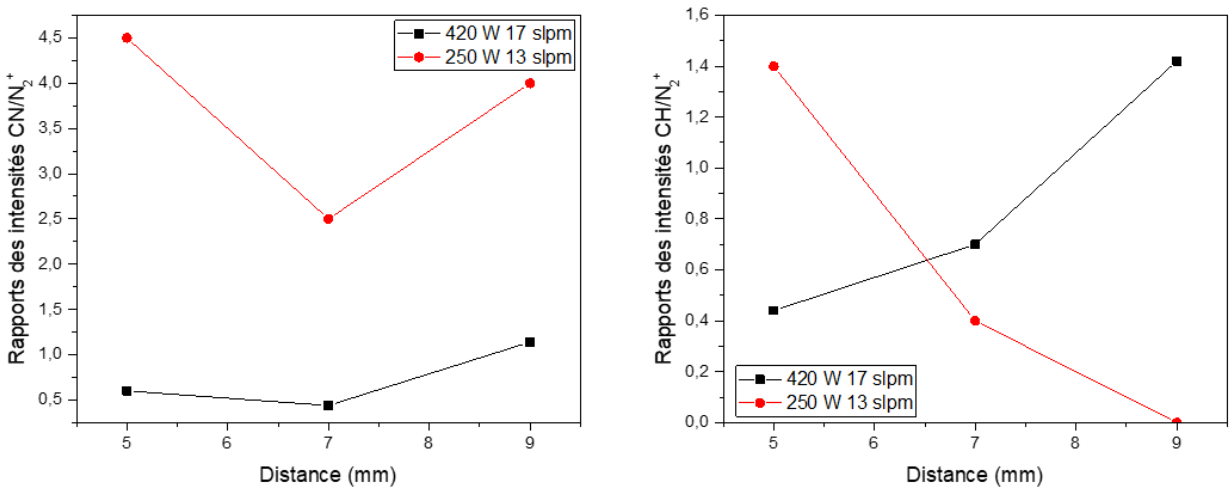


Figure III-14 : Évolution des rapports des intensités ; (a) CN/N_2^+ et (b) CH/N_2^+ pour deux conditions opératoires, 420 W-17 slpm et 250 W-13 slpm

Les rapports des intensités de CN/N_2^+ sont compris entre 0,5-1,5 pour la condition 420 W-17 slpm et entre 2,5-4,5 pour la condition 250 W-13 slpm. L'évolution des rapports est semblable pour les 2 conditions, elle diminue entre 5 et 7 mm puis réaugmente jusqu'à 9 mm. Les rapports des intensités de CH/N_2^+ sont respectivement compris entre 0-1,4 et 0,4-1,5 pour les conditions opératoires 250 W-13 slpm et 420 W-17 slpm. Les tendances le long du jet sont inversées pour les 2 conditions, à basse puissance, le rapport des intensités diminue jusqu'à 9 mm alors qu'à haute puissance, il augmente le long de la décharge. À 9 mm, le pic de CH n'est plus visible lorsque le plasma est maintenu à 250 W et 13 slpm. Cette diminution le long du jet pourrait être due à une dissociation très rapide de TTIP et une recombinaison avec les espèces de l'air ambiant dès la sortie de buse.

Les molécules CH et CN ont déjà été identifiées dans les décharges plasma en présence de TTIP [180,192]. Mauchauffé *et al*. [192] ont réalisé des rapports de l'intensité de CH par rapport à l'oxygène pour plusieurs puissances comprises entre 50 et 300 W. Le rapport des intensités I_{CH}/I_O augmente avec la puissance. Dans notre cas, le rapport CH/N_2^+ est plus élevé pour 420 W que pour 250 W à des distances buse-substrat de 7 et 9 mm.

Il faut noter que la présence de CN et CH dans la bande moléculaire de N_2^+ dont la tête de bande se situe à 392 nm perturbe le calcul des températures de gaz obtenues par superposition du spectre calculé et du spectre expérimental. La corrélation entre le spectre théorique et expérimental est moins précise, un résidu inférieur à 0,01 est difficilement atteignable. De plus, lorsque le CN est majoritaire par rapport au N_2^+, l'ajustement se fait principalement sur la bande moléculaire de CN. La détermination de la température de gaz par ajustement mathématique de la bande moléculaire de N_2^+ avec le TTIP est difficile à réaliser. Pour le calcul des températures de gaz en présence de précurseur, il semblerait que l'utilisation d'une bande moléculaire sans la présence d'autres molécules serait plus appropriée, par exemple, il pourrait être intéressant de se référer à la bande moléculaire de N_2 située à partir de 365 nm.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

III.2.4.3. Bilan

L'étude du plasma d'argon en présence de TTIP permet de compléter l'étude précédente sur le plasma d'argon pur et d'être représentatif du plasma utilisé pour la synthèse des couches minces de TiO_2. La caractérisation globale du plasma a mis en évidence la présence d'espèces carbonées, notamment CN et C_2 et les espèces atomiques Ti^+ et Ti* en plus des espèces issues de l'engouffrement de l'air dans la décharge. La présence de Ti^+ et Ti* montre que la dissociation du précurseur dans la décharge est rapide. Cette décomposition peut être due aux collisions du précurseur avec les électrons mais aussi à la température globale du plasma, puisque le TTIP se dissocie thermiquement au-delà de 250°C[193]. La présence des molécules issues de la décomposition du TTIP influence la température d'excitation du plasma.

Dans un premier temps, la température d'excitation a été étudiée pour une puissance micro-ondes de 420 W, 17 slpm de débit d'argon et 0,2 slpm de débit d'argon porteur de TTIP. Les températures d'excitation calculées sans précurseur sont comprises entre 8500 et 9500 K, alors qu'avec l'ajout du TTIP, elles sont comprises entre 7500 K et 8500 K, donc l'injection de TTIP diminue la température d'excitation de la décharge.

Dans un second temps, les effets du TTIP sur les températures de gaz ont été observées pour 2 conditions opératoires 420 W-17 slpm et 250 W-13 slpm. Cependant, elles n'ont pas pu être calculées à partir de la bande moléculaire de N_2^+ située entre 380 et 392 nm, car l'ajout de TTIP provoque la présence de molécules supplémentaires, CN et CH, sur cette plage de longueurs d'onde rendant l'ajustement mathématique des spectres plus complexe. Pour déterminer les températures de gaz de la décharge en présence de précurseur, l'utilisation d'une bande moléculaire sans la présence d'autres molécules pourrait être plus appropriée. Pour ce faire, la bande moléculaire de N_2 située à partir de 365 nm pourrait être utilisée. Dans la littérature, les températures de gaz sont généralement calculées à partir des espèces moléculaires suivantes : OH, N_2^+, CN, N_2 ou C_2 [60–62,64,65].

III.2.5. Discussion sur la pertinence du choix du système moléculaire pour la détermination de T_{gaz}

Dans les parties précédentes, les températures de gaz ont été déterminées à partir du spectre résolu de N_2^+ situé entre 381 et 394 nm. Cependant, la présence des systèmes de CN violet et du second système positif de N_2 rend complexe le spectre expérimental. Pour améliorer l'ajustement mathématique entre le spectre expérimental et le spectre théorique, les trois systèmes ont été pris en compte et superposés. Néanmoins, en présence de TTIP, cette méthode ne peut plus être utilisée en raison de la présence plus importante de CN et de CH issus de la décomposition du précurseur de TTIP. Ces molécules rendent l'ajustement mathématique trop complexe car l'intensité des têtes de bande de CN et de CH est supérieure à celle du premier système négatif de N_2^+.

Comme expliqué précédemment, il est aussi possible de déterminer les températures du gaz à partir du spectre entier allant de 340 à 392 nm, pour cela, les trois systèmes doivent être superposés. Les températures du gaz peuvent également être calculées à partir des bandes liées au second système positif de N_2 sur la gamme spectrale allant de 360 à 381 nm où seule cette molécule est présente (Figure III-15).

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Ainsi, les températures de gaz peuvent être déterminées de trois façons : à partir du spectre de N_2^+ entre 381 et 394 nm, avec le spectre complet en prenant en compte les 3 systèmes (340 à 394 nm) et sur la gamme spectrale 360 à 381 nm qui ne comporte que la contribution de N_2 qui sera appelé par la suite « spectre tronqué sur N_2».

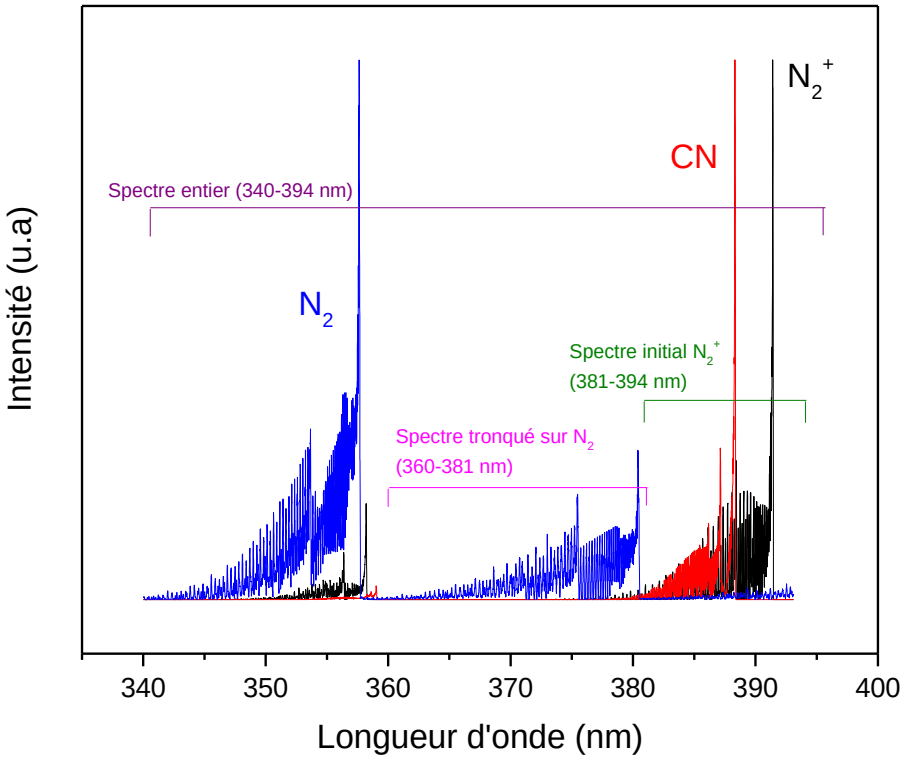


Figure III-15 : Contribution des différentes espèces entre 340 et 391 nm

L'évolution des températures du gaz le long du jet, calculées à partir des trois méthodes, pour une condition opératoire de 420 W-17 slpm est représentée sur la Figure III-16.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

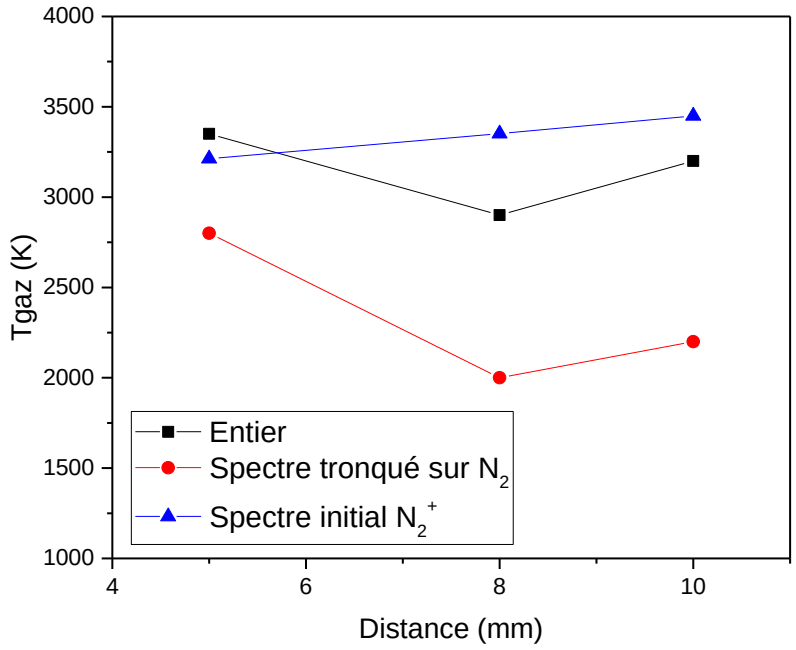


Figure III-16 : Évolution de T_{gaz} en fonction de la distance buse substrat obtenu par ajustement du spectre tronqué sur N_2 (360 à 381 nm), du spectre initial de N_2^+ (381 à 394 nm) et du spectre global (340 nm-394 nm) [1]

Les températures obtenues avec le spectre entier sont en adéquation avec celles obtenues en utilisant la bande moléculaire du premier système négatif de N_2^+. En effet, ces températures sont comprises entre 3000 et 3500 K pour des distances buse-substrat allant de 5 à 9 mm, cependant les tendances ne sont pas parfaitement identiques.

Ces températures sont systématiquement plus élevées qu'en utilisant le spectre tronqué sur N_2 qui permet d'obtenir des températures de gaz comprises entre 2000 et 2800 K suivant la distance le long du jet. Ces résultats montrent que la température calculée du jet de plasma est fortement tributaire de la méthode choisie. Le jet de plasma produit par la TIA est caractérisé par des écarts à l'équilibre thermodynamique local partiel et suivant l'intervalle de longueur d'onde ou l'espèce considérée, la population des niveaux de rotation ne suit pas la même température de rotation.

III.2.6. Détermination du nombre de Reynolds

Afin de vérifier la pertinence des différentes températures de gaz calculées, le nombre de Reynolds a été calculé. Il s'agissait de déterminer si ce dernier permettait de classer le jet du plasma en régime turbulent, comme en atteste la présence de N, O ou encore N_2^+ détectée par SEO.

Le nombre de Reynolds permet en effet de définir si l'écoulement en sortie de buse est laminaire, turbulent ou encore transitoire. L'écoulement est considéré comme laminaire lorsque sa valeur est inférieure à 2000 et turbulent lorsqu'elle est supérieure à 4000. Il peut être déterminé à partir de l'Équation III-1.

[1] Résultats obtenus dans le cadre de la thèse d'A. Perraudeau [9] en collaboration avec Vincent Rat

Licence CC BY-NC-ND 3.0

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho . \mathrm{u} . \mathrm{d}}{\mu}$$ Équation III-1

Où ρ est la masse volumique (kg/m^3), u est la viscosité cinématique (m²/s), d le diamètre (m) et μ est la viscosité dynamique (Pa.s).

Pour estimer la vitesse du jet en sortie de buse, pour une section de buse et un débit massique constants, le produit ρ. u est égal à une constante soit $\rho(To).u(To) = \rho(T).u(T)$,

avec To la température ambiante (298 K), T la température du jet en sortie de buse (5 mm) obtenue par ajustement numérique des spectres expérimentaux des spectres entier ou tronqué sur N_2 ou de la bande moléculaire de N_2^+. Comme les températures obtenues à partir des spectres entiers et de la bande moléculaire de N_2^+ sont proches, c'est la température du gaz déterminée à partir su spectre de N_2^+ qui a été utilisée.

La vitesse du gaz froid, $u(To)$, est obtenue en divisant le débit massique du gaz par la section S de la buse soit : $u(T0) = q_m.\rho/S$

avec ρ la masse volumique du gaz à To (kg/m^3), q_m le débit masse (kg/s).

Finalement, la vitesse du gaz est estimée selon l'Équation III-2 :

$$\mathrm{u(T)} = \mathrm{q_m}/(\mathrm{S}.\rho(\mathrm{T}))$$ Équation III-2

avec $\rho(T)$ déterminé à partir des fichiers de propriétés thermodynamiques et de transport du gaz.

Les nombres de Reynolds ont ainsi été estimés à partir des températures de gaz déterminées précédemment par l'ajustement de la bande moléculaire de N_2^+ et du spectre tronqué sur N_2. Ils ont été calculés (Annexe 2) pour deux conditions opératoires, 420 W et 250 W pour 17 slpm, et sont répertoriés dans le Tableau III-3.

Tableau III-3 : Estimation des nombres de Reynolds pour différentes conditions opératoires en sortie de buse

420 W-17 slpm		250 W-17 slpm	
N_2^+	Tronqué sur N_2	N_2^+	Tronqué sur N_2
2340	3300	2520	3050

Quelle que soit la température du gaz utilisée, les nombres de Reynolds sont compris entre 2000 et 4000, ce qui signifie que, comme constaté expérimentalement, le jet est non laminaire et que le fluide subit une transition vers le régime turbulent donc que la turbulence n'est pas parfaitement développée. Par conséquent, l'air ambiant peut être entrainé dans la décharge en accord avec les observations par spectroscopie d'émission optique (Figure III-1) qui ont permis d'identifier les espèces caractéristiques de la dissociation de l'air (O*, N*, N_2, N_2^+).

Licence CC BY-NC-ND 3.0

III.3. Température du substrat

La température de surface du substrat exposé en vis-à-vis du plasma peut augmenter sous l'effet des transferts thermiques. Cette température peut être influencée par la puissance micro-ondes injectée, le débit de gaz plasmagène mais aussi la distance buse-substrat. L'échauffement du substrat doit être limité pour des applications antibactériennes alors qu'un transfert thermique plus important pourrait favoriser l'obtention de couches minces de TiO_2 cristallisées. Cet échauffement a été déterminé expérimentalement et par simulation en utilisant des mesures de densité de flux thermique issues des travaux de thèse précédents[8] et réalisées en collaboration avec le Groupe de Recherche sur l'Énergétique des Milieux Ionisés (GREMI) à Orléans.

III.3.1. Détermination expérimentale de la température du substrat

La température a été mesurée en surface du substrat par deux méthodes : un capteur de température Pt100 et des bandelettes indicatrices de température. Le capteur ou les bandelettes ont été placés en vis-à-vis du plasma et positionnés directement sur le porte substrat (Chapitre II, Figure II-8). Ce positionnement permet de mesurer une température de la façon la plus représentative possible des conditions opératoires. La température a été mesurée pour des conditions de traitement antibactérien de dépôt de TiO_2.

III.3.1.1. Conditions d'inactivation bactérienne

Dans le cadre de l'inactivation bactérienne, la température de surface du substrat pourrait causer des dommages aux micro-organismes. Lors du traitement, la température de surface doit être inférieure à celle létale des micro-organismes étudiés, pour mémoire, les contaminants utilisés dans ce travail sont les bactéries *E. coli*, dont la température maximale de survie est de 50 °C. Afin de ne pas détériorer thermiquement ces bactéries, la température de substrat maximum admise a été fixée à 45 °C.

Les mesures ont été réalisées pour différentes distances de la buse. La puissance micro-ondes injectée et le débit d'argon plasmagène ont été variées dans les plages de valeurs reportées dans le Tableau III-4.

Tableau III-4 : Étude paramétrique de la mesure de température pour des conditions d'inactivation bactérienne

Paramètres	**Variation**
Puissance micro-ondes	200-300 W
Débit d'argon	3-13 slpm
Distance buse-substrat	25-35 mm
Temps	10-30 s

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Dans un premier temps, les mesures de température ont été réalisées avec un substrat statique en vis-à-vis du plasma. Les acquisitions de la température par la sonde Pt100 en fonction du temps ont été réalisées en temps réel (Figure III-17).

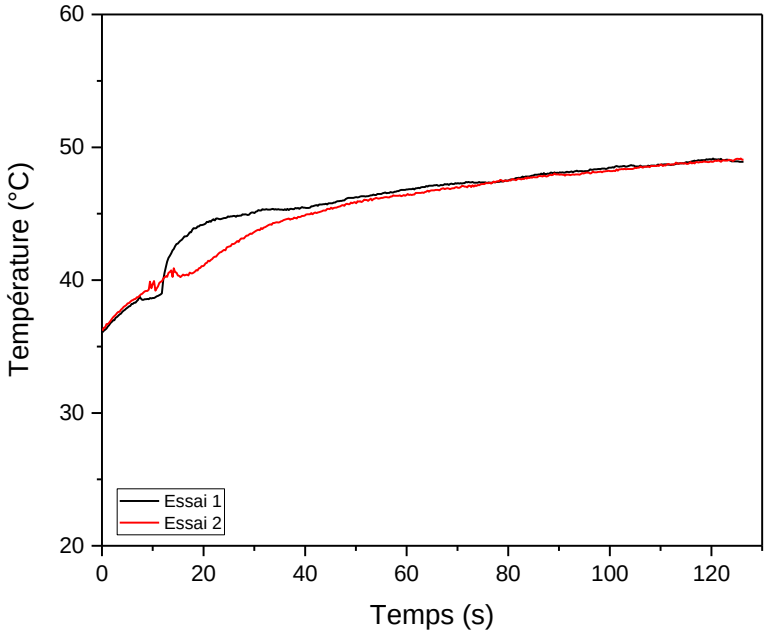


Figure III-17 : Acquisitions de température avec la sonde Pt100 pour 2 essais identiques jusqu'à stabilisation de la température de surface du substrat (200 W-7 slpm-30 mm)

Le régime stationnaire est atteint après 2 minutes environ. Cette durée est semblable quelles que soient les conditions opératoires. Dans cet exemple, pour une puissance micro-ondes de 200 W et un débit d'argon plasmagène de 7 slpm, la température du substrat atteint 48°C (± 0, 5 °C) lors de la stabilisation.

L'effet des paramètres opératoires sur la température de surface du substrat a été étudié pour les deux méthodes de mesures (Figure III-18).

Licence CC BY-NC-ND 3.0

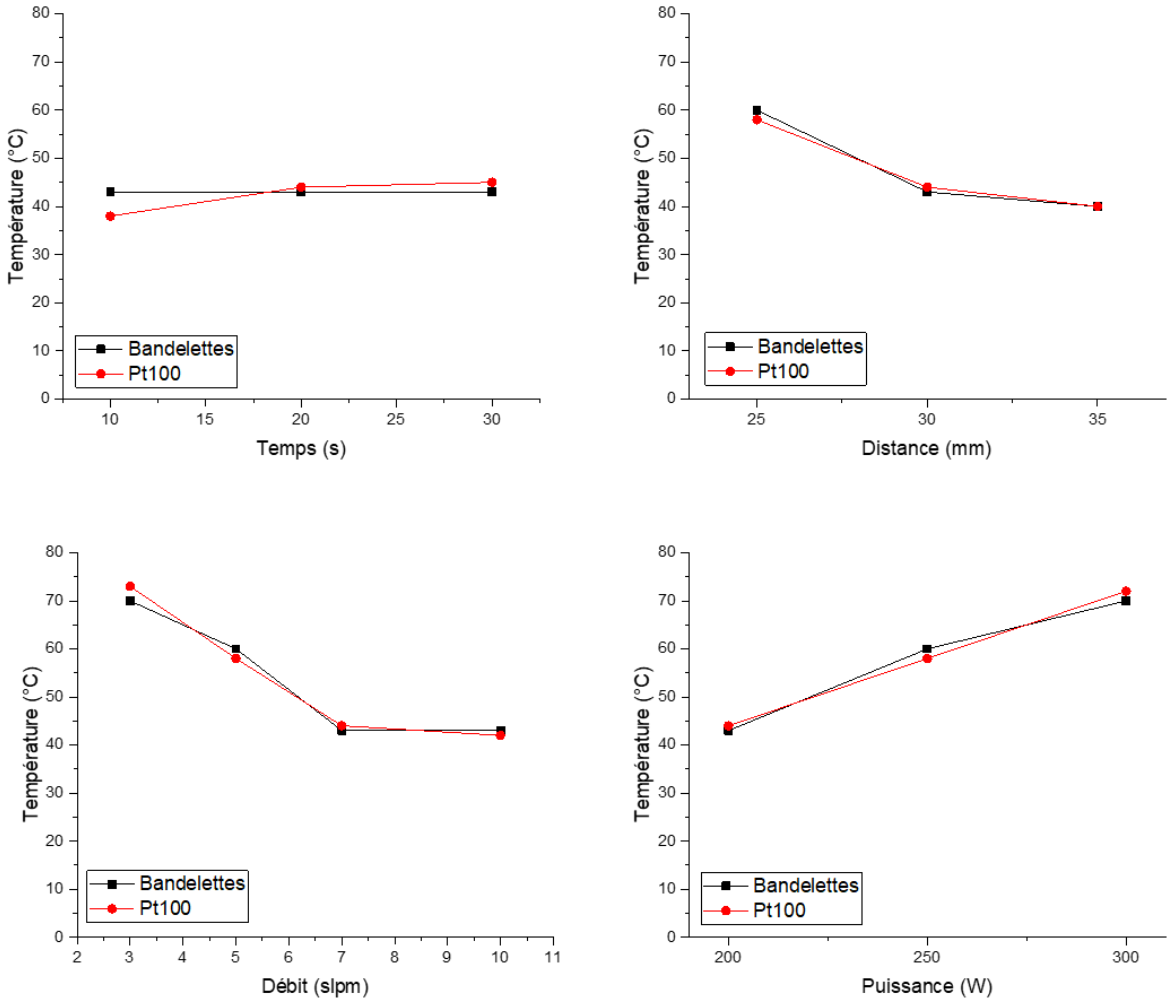


Figure III-18 : Effet des paramètres opératoires sur la température de substrat a) effet du temps d'exposition (200 W, 7 slpm, 30 mm), b) effet de la distance buse-substrat (200 W, 7 slpm, 30 s), c) effet du débit d'argon (200 W, 30 s, 30 mm), d) effet de la puissance micro-ondes (7 slpm, 30 mm, 30s)

Les températures mesurées varient entre 40 et 80 °C. Les deux moyens de mesure, Pt100 et bandelettes, sont répétables. En effet, l'écart maximal entre deux températures mesurées pour une même condition est au maximum de 3°C. Les effets du temps, de la distance, du débit et de la puissance micro-ondes sur la température de substrat ont été évalués sur les intervalles suivants : 10 à 30 secondes, 25 à 35 mm, 3 à 10 slpm et 200 à 250 W.

Pour les acquisitions réalisées avec la sonde Pt100, la température évolue au cours du temps passant de 37 à 43 °C sur l'intervalle 10-30 secondes. Cette évolution n'est pas visible avec les bandelettes indicatrices en raison de leur plus faible précision (± 1 °C).

La température du substrat augmente avec la puissance micro-ondes puisque le flux thermique transféré au substrat est plus important et diminue avec la distance buse-substrat car le flux thermique reçu par le substrat diminue lorsqu'il est éloigné de la décharge.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

La température de substrat passe de 75 °C pour un débit de 3 slpm à 45 °C pour un débit de 7 slpm, puis se stabilise. Cette importante diminution s'explique par la dilution de l'énergie micro-ondes injectée dans un plus grand volume de gaz, ce qui limite l'échauffement du jet de plasma.

L'ensemble des résultats et des tendances est cohérent. Les paramètres les plus influents sur la température de surface du substrat sont la distance, le débit de gaz plasmagène et la puissance micro-ondes.

Dans un deuxième temps, la température de surface du substrat donnée par la sonde Pt100 a été enregistrée pendant la mise en mouvement du substrat selon la trajectoire présentée sur la Figure II-11 du Chapitre II et pour une vitesse de déplacement de 5 mm/s. L'acquisition de la température a commencé après l'amorçage du plasma, ce qui explique la température d'environ 33°C à t = 0 s. Les pics de température correspondent au passage du plasma au-dessus de la sonde.

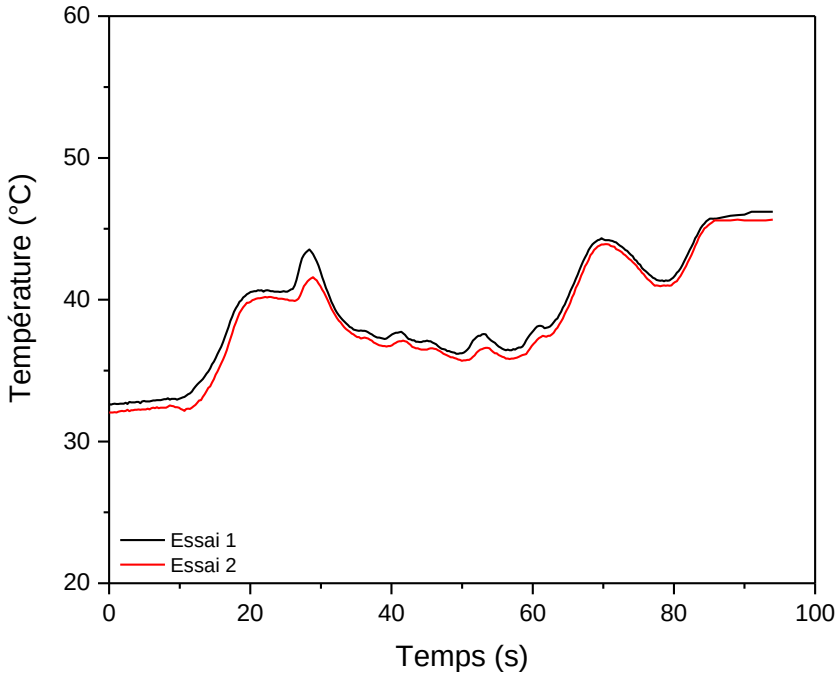


Figure III-19 : Variation de la température (2 essais) pour 3 passages selon le modèle représenté dans le Chapitre II, Figure II-11, dans les conditions opératoires : 200 W, 7 slpm et 30 mm

La température maximale mesurée est d'environ 45 °C lorsque le troisième passage de la torche se termine, cette température est similaire à celle mesurée en statique après stabilisation pour les mêmes conditions opératoires (Figure III-17). La mise en mouvement du substrat à 5 mm/s en vis-à-vis du plasma permet un échauffement moins rapide. L'impact du jet de plasma est très localisé donc des gradients de température sur le substrat sont présents. La température varie en fonction de la position du substrat par rapport au plasma ce qui retarde l'apparition du régime stationnaire.

Le plasma de la TIA est très énergétique, cependant qu'il est possible d'obtenir des températures de surface du substrat relativement basses (< à 45 °C) suivant les conditions opératoires. Cette source peut donc être utilisée pour réaliser des traitements antibactériens

Licence CC BY-NC-ND 3.0

sur la bactérie *E. coli*. Elle peut également être utilisée pour réaliser des couches minces de TiO_2 cristallisées, cependant les paramètres opératoires doivent être optimisés afin d'obtenir une température de surface du substrat bien supérieure qui permettra de déposer des couches minces cristallisées.

III.3.1.2. Conditions de dépôt de TiO_2

La mesure de la température de surface du substrat en mode dépôt n'est pas la configuration la plus simple à cause de la distance buse-substrat de 10 mm. Il s'agit cependant d'un paramètre essentiel pour de la croissance des couches minces cristallisées. La connaissance de la température de substrat pour les conditions de dépôt permettrait de mieux appréhender les phénomènes qui se produisent, notamment pour la cristallisation des couches minces en anatase ou rutile. Les températures de surface ont été mesurées avec une sonde Pt100 pour chaque condition de dépôt en suivant les intervalles des paramètres répertoriés dans le Tableau III-5.

Tableau III-5 : Étude paramétrique de la mesure de température pour des conditions de dépôts de TiO_2 en mode statique

Paramètres	**Variation**
Puissance micro-ondes	250-600 W
Débit d'argon plasmagène	3-17 slpm
Distance buse-substrat	10 mm

Comme pour les acquisitions précédentes, le capteur de température a été placé sur le porte-substrat statique à 10 mm en vis-à-vis direct du plasma et les températures ont été relevées après stabilisation (environ 2 minutes). Les résultats obtenus en fonction du débit du gaz plasmagène et de la puissance micro-ondes sont présentés sur la Figure III-20.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

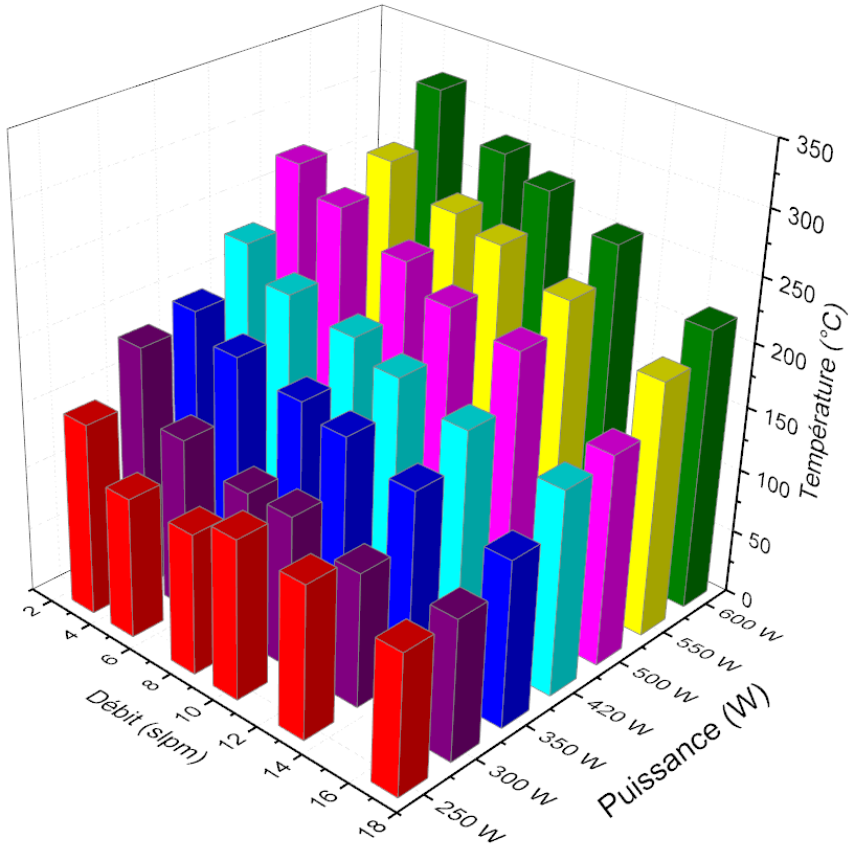


Figure III-20 : Évolution de la température de substrat en fonction du débit de gaz plasmagène et de la puissance micro-ondes

Les températures mesurées sont comprises entre 110 °C pour la puissance micro-ondes la plus basse et le débit de gaz plasmagène le plus élevé et 320 °C pour la puissance plus élevée et le débit le plus faible. D'une manière générale, la température du substrat augmente lorsque la puissance augmente et lorsque le débit diminue. Le substrat étant placé à 10 mm de la buse, donc dans le jet de plasma, l'augmentation et la stabilisation de la température sont très rapides. Cette proximité entre le plasma et le substrat favorise les transferts thermiques. Certaines températures ont été mesurées en ajoutant 0,2 slpm de TTIP. Cette faible proportion n'a pas eu d'influence sur les valeurs mesurées.

En dynamique, le temps de stabilisation de la température de surface du substrat est plus long. Elle n'a pas pu être mesurée en condition de dépôt car la sonde Pt100 était dégradée avant la stabilisation à cause des valeurs élevées atteintes. Cependant, les températures mesurées en mouvement pourraient être similaires à celles en mode statique après stabilisation sur la base des mesures réalisées pour les conditions d'inactivation bactérienne.

Les températures de surface du substrat mesurées en mode dépôt seront par la suite corrélées aux microstructures de couches minces de TiO_2 obtenues. Ces températures peuvent également être estimées par simulation, ceci a permis de confronter les valeurs obtenues par les 2 méthodes afin de valider les résultats.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

III.3.2. Estimation de la température du substrat par simulation

Dans cette partie, l'objectif est de déterminer la température de surface du substrat par simulation afin de pouvoir conforter les résultats obtenus expérimentalement. La température de substrat peut être estimée grâce au logiciel COMSOL Multiphysics. Pour cela, le substrat et le porte-substrat sont modélisés et une densité de flux thermique est imposée à la surface du substrat afin d'obtenir les gradients de température. Les densités de flux thermique utilisées avaient été mesurées durant les travaux de thèse de Y. Gazal[8] grâce à l'utilisation d'un outil de diagnostic développé par le Groupe de Recherche sur l'Énergie des Milieux Ionisés (GREMI). Le dispositif avait été positionné en regard de la buse, centré dans l'axe du jet plasma et à une distance variable. Le capteur remplaçait ainsi le substrat. L'évolution de la densité de flux thermique en fonction de la puissance micro-ondes et du débit de gaz plasmagène est représentée sur la Figure III-21.

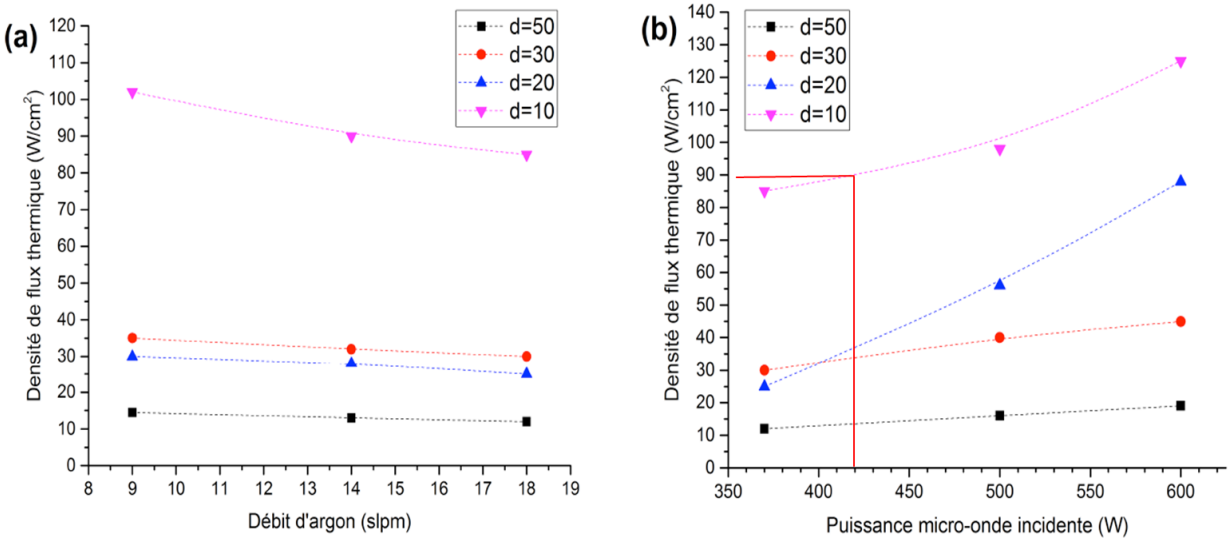


Figure III-21 : Densité de flux thermique en fonction (a) du débit d'argon (puissance micro-ondes fixée à 370W) et (b) de la puissance micro-ondes injectée (débit d'argon fixé à 18 slpm) pour 4 distances : d = 50, 30, 20, 10 mm [8].

La densité de flux thermique évolue légèrement à la baisse lorsque le débit d'argon plasmagène augmente, et à la hausse avec la puissance micro-ondes. La distance entre le dispositif et la buse est également un facteur influent, en effet la densité de flux thermique est nettement plus élevée à faibles distances. Les valeurs mesurées sont comprises entre 10 W/cm² à 50 mm pour 370 W-18 slpm et 130 W/cm² pour 600 W-18 slpm à 10 mm.

À partir des données de densité de flux thermique de Y. Gazal [8], un modèle sur le logiciel COMSOL Multiphysics a pu être créé dans le but de déterminer la température de surface du substrat. Ce modèle comprend le porte-échantillon en acier d'une dimension de 8 x 12 x 1 cm et un morceau de wafer de silicium (2,5 cm x 3,5 cm x 525 µm) superposé au porte-échantillon (Figure III-22).

Dans notre cas, une convection naturelle externe de 293 K est imposée sur l'ensemble des faces du porte-échantillon et du substrat de silicium.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

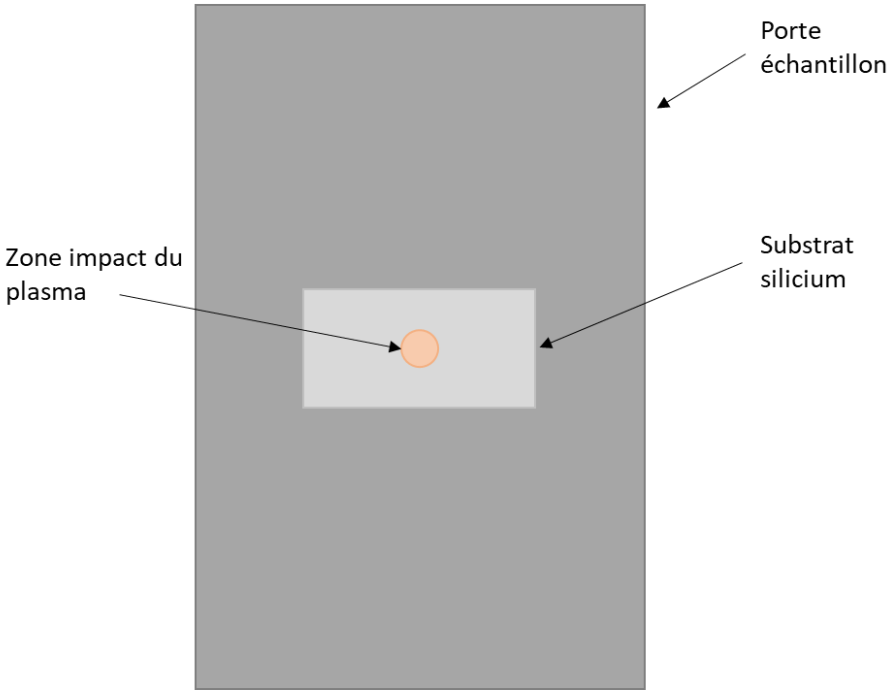


Figure III-22 : Représentation du modèle utilisé pour la détermination des températures du substrat

Ce modèle a été utilisé pour déterminer les températures de substrat dans le cas où ce dernier est placé à 10 mm de la buse, et donc en contact direct avec le plasma. L'impact du plasma sur le porte-échantillon est caractérisé par un cercle sur lequel est imposé un flux de chaleur convectif entrant, qui peut être remplacé par les valeurs de densité de flux thermique mesurées dans les travaux de Y. Gazal, à savoir 90 W/cm² pour des conditions opératoires de 420 W-18 slpm-10 mm (Figure III-21).

Le diamètre d'impact du plasma n'étant pas connu, il est déterminé en utilisant les données de température acquises expérimentalement avec la sonde Pt100 (160°C). Pour cela, un flux de 90 W/cm² a été imposé sur le cercle représentatif de la zone d'impact du plasma et le diamètre de ce cercle a été varié entre 1,5 et 10 mm dans l'objectif de retrouver une température semblable à celle déterminée expérimentalement. L'évolution de la température de surface du substrat calculée en fonction du diamètre du cercle représentant l'impact du jet de plasma a été tracée (Figure III-23).

Licence CC BY-NC-ND 3.0

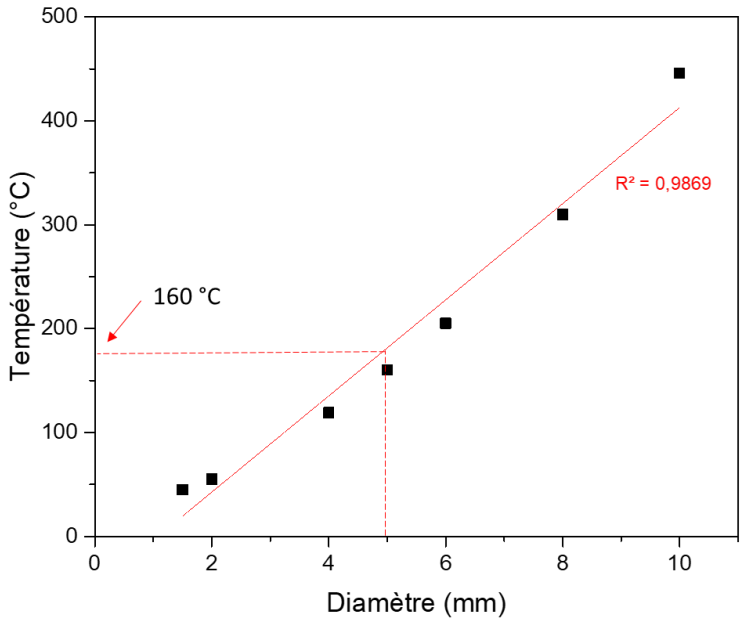


Figure III-23 : Variation de la température calculée de surface du substrat en fonction du diamètre du cercle correspondant à l'impact du plasma (densité de flux imposée égale à 90 W/cm²)

Une densité de flux thermique extrapolée de 90 W/cm², correspondant à une condition opératoire de 420 W, 18 slpm et 10 mm (Figure III-21) a été utilisée comme condition limite. En faisant varier le diamètre entre 1,5 et 10 mm, les températures respectives sont comprises entre 50 et 450 °C. La température du substrat varie linéairement avec le diamètre selon un coefficient de corrélation proche de 1, R^2= 0,9869. Expérimentalement, la température mesurée avec la sonde Pt100 pour cette condition opératoire est de 160°C, ce qui correspond à un diamètre de 5 mm. À 10 mm, pour des conditions opératoires de 420 W et 18 slpm, le diamètre d'impact du plasma sur le substrat serait donc de 5 mm. La répartition de la température est alors représentée sur la Figure III-24. La température maximale est située à l'impact du plasma et diminue en périphérie, elle varie entre 160 et 120 °C. Pour la suite de ce travail, seule la température maximale au centre de l'échantillon a été considérée pour chaque condition opératoire.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

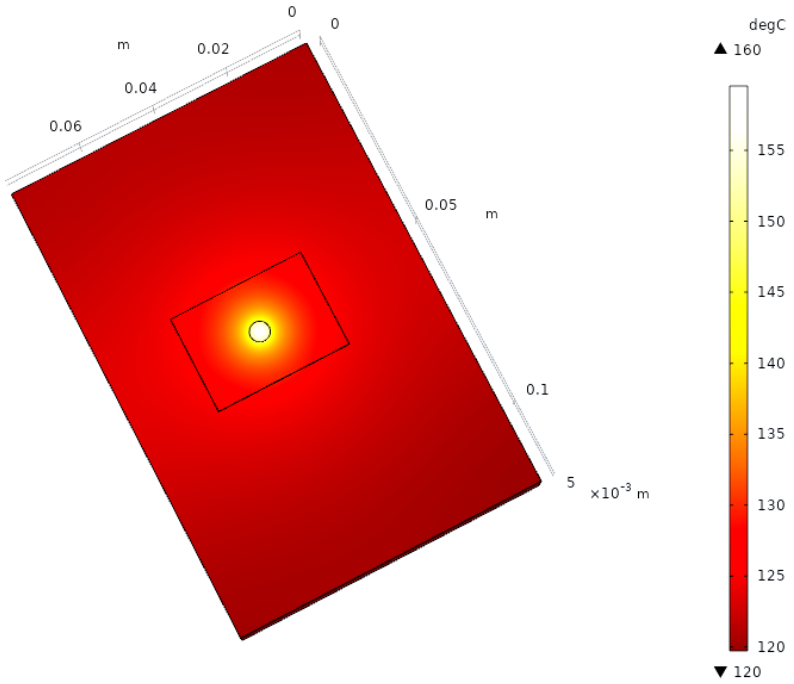


Figure III-24 : Répartition de la température sur le substrat de silicium pour une densité de flux de 90 W/cm²

En fixant un diamètre d'impact du plasma sur le substrat à 5 mm, la température de surface de substrat peut être calculée à partir des densités de flux thermique obtenues (Figure III-21) pour différentes puissances (370 à 600 W). Ces températures de surface du substrat sont alors comparées à celle mesurées avec le capteur Pt100. Cette valeur de diamètre a été vérifiée pour d'autres conditions opératoires pour lesquelles des mesures de flux thermique avaient été effectuées (Figure III-25).

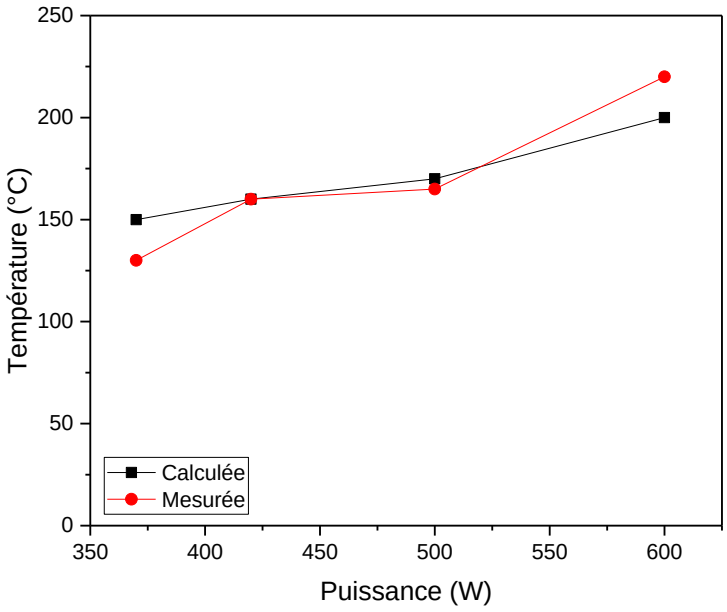


Figure III-25 : Corrélation entre les températures mesurées et calculées à différentes puissance micro-ondes pour un débit d'argon fixe à 18 slpm, d = 10 mm et diamètre d'impact = 5 mm

Licence CC BY-NC-ND 3.0

L'écart maximal entre la température mesurée et la température calculée est d'environ 20°C pour 370 et 600 W, soit des erreurs respectives de 9 et 13 %. Cependant, lors du calcul de température, la densité de flux thermique injectée correspondait à une puissance micro-ondes de 370 W alors qu'expérimentalement la puissance injectée était de 350 W, d'où l'écart entre les deux valeurs de températures obtenues. À haute puissance micro-ondes, l'écart entre les températures calculée et mesurée pourrait être dû à une mauvaise estimation du diamètre d'impact. Ce dernier semble s'élargir lorsque la puissance micro-ondes augmente. Cet effet serait concordant avec la littérature qui montre que le dard du plasma s'allonge et s'élargit avec l'augmentation de la puissance[166–168,171].

Les températures déterminées avec le modèle réalisé sur le logiciel COMSOL correspondent aux températures obtenues expérimentalement. La détermination des températures avec le modèle COMSOL sont dépendantes des acquisitions réalisées par Y. Gazal durant sa thèse. Les points de fonctionnement évoluent avec le temps et les applications recherchées ce qui explique que certaines approximations entre les conditions opératoires utilisées pour mesurer les densités de flux et celles utilisées dans ce travail ont été faites. Les conditions opératoires d'inactivation bactérienne étant à très faible puissance, aucune acquisition de densité de flux thermique ne correspondait, rendant le calcul de température de substrat impossible.

III.3.3. Validation de la température du gaz à partir des densités de flux thermique

L'objectif de cette partie est de valider la température de surface du substrat, le diamètre d'impact du jet et la densité de flux thermique à partir des mesures de températures du gaz déterminées dans la partie III.2.5. Pour cela, une approche analytique est mise en place pour déterminer la densité de flux thermique.

Pour un écoulement à un point d'arrêt, le flux thermique à la paroi s'exprime selon la loi de Fourier (Équation III-3).

$$q_w = -k.\left(\frac{dT}{dz}\right) \qquad \text{Équation III-3}$$

Avec k la conductivité thermique du jet plasma qui varie peu sur l'intervalle de température étudié, inférieur à 4000 K (Annexe 3, Figure 2b).

Le flux thermique à la paroi s'exprime selon l' Équation III-4[194].

$$\emptyset = \mathrm{k}.\ \frac{(\mathrm{Tmesurée\text{-}Tsurface})}{\delta \mathrm{th}} \qquad \text{Équation III-4}$$

Licence CC BY-NC-ND 3.0

avec k la conductivité thermique (W/m.K), δth l'épaisseur de la couche limite (m). La température de surface est celle mesurée à l'aide de la sonde Pt100 (Figure III-20) tandis que $T_{mesurée}$ est celle obtenue par SEO. Les températures du gaz utilisées sont celles déterminées par ajustement du spectre tronqué sur N_2 (360 à 381 nm) et du spectre de la bande moléculaire de N_2^+ (381 à 394 nm) dans la partie III.2.5.

L'épaisseur de la couche limite peut être estimée de façon simplifiée par l'Équation III-5[194].

$$\delta th = \frac{\delta d}{\sqrt{Pr}} \qquad \text{Équation III-5}$$

où δd est l'épaisseur de la couche limite dynamique selon l' Équation III-6[195].

$$\delta d = \sqrt{\frac{(\mu . L)}{(\rho . u)}} \qquad \text{Équation III-6}$$

avec Pr le nombre de Prandtl ($Pr = \frac{\mu . Cp}{k}$), μ la viscosité dynamique (Pa.s), ρ la masse volumique du plasma (kg/m^3) ; Cp la capacité calorifique (J/kg.K), u la vitesse du gaz (m/s) et L la distance buse substrat (m).

Ainsi, les valeurs obtenues pourront être comparées aux densités de flux thermique mesurées par Y. Gazal. En considérant une mesure de température du gaz à 9 mm de la sortie de la buse, il est possible de calculer la viscosité dynamique μ(T), la masse volumique $\rho(T)$, la capacité calorifique à pression constante Cp et la conductivité thermique k(T) à partir des fichiers de propriétés thermodynamiques et de transports de l'argon (Annexe 3).

Le flux thermique transféré au substrat a pu être déterminé pour la condition opératoire 420 W-17 slpm en utilisant des températures de gaz calculées à partir de la bande moléculaire de N_2^+ (3700 K) et du spectre tronqué sur N_2 sur la gamme spectrale 360 nm à 380 nm (2200 K) (Figure III-16). Pour cela, la température de substrat est estimée à 160 °C d'après les mesures réalisées avec la sonde Pt100 (Figure III-20). Le modèle analytique utilisé ne prend pas en compte l'élargissement du diamètre de la décharge entre la sortie de buse et le substrat. Le diamètre d'impact de 5 mm précédemment défini, étant très différent de celui de sortie de la buse (2 mm), ne peut pas être pris en considération. Par conséquent, deux diamètres de jet ont été supposés : 3 et 4 mm pour le modèle analytique.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Les flux thermiques calculés sont répertoriés dans le Tableau III-6, et le détail des données utilisées est présenté en Annexe 3.

Tableau III-6 : Estimation des densités de flux thermiques transférés au substrat pour la condition opératoire 420 W -17 slpm

	N_2^+ (3700 K)	Spectre tronqué sur N_2 (2200 K)
Densité de flux transféré au substrat (W/cm^2), diamètre supposé du jet à l'impact ϕ_{jet} = 3 mm	240 ± 20	95 ± 20
Densité de flux transféré au substrat (W/cm^2), diamètre supposé du jet à l'impact ϕ_{jet} = 4 mm	155 ± 20	70 ± 20

Les valeurs de flux transférés au substrat sont fortement tributaires des hypothèses du modèle analytique et de la méthode de calcul de la température de gaz. Dans des conditions légèrement différentes, une distance buse-substrat de 10 mm et une condition opératoire de 420 W-18 slpm, la mesure de flux thermique mesurée par Y. Gazal est de 90 W/cm². Les valeurs estimées sont donc réalistes et dans le même ordre de grandeur que celles mesurées. Le résultat le plus concordant est celui où la température du gaz est calculée à partir du spectre tronqué sur N_2 et pour un diamètre du jet plasma à l'impact de 3 mm.

Précédemment, le diamètre du jet plasma à l'impact était de 5 mm alors que dans cette partie le diamètre le plus cohérent est de 3 mm. Ces résultats sont tributaires des erreurs réalisées pendant les mesures de température de surface, du modèle réalisé avec le logiciel COMSOL et des acquisitions SEO, cependant, ils sont dans le même ordre de grandeur.

III.3.4. Bilan

Les températures de surface du substrat ont été mesurées pour les conditions d'inactivation des bactéries et de dépôt. Logiquement, la température a tendance à augmenter avec l'augmentation de la puissance et du temps d'exposition, alors qu'elle diminue avec l'augmentation du débit et de la distance buse-substrat. Pour les conditions antibactériennes, les débits du gaz plasmagène doivent être élevés et les puissances étudiées doivent être réduites afin de limiter l'échauffement du substrat. Grâce à l'étude paramétrique, des températures inférieures à 45 °C ont pu être obtenues pour différentes conditions opératoires.

Pour les conditions de dépôt, la température a été mesurée et également estimée grâce à un modèle Comsol. Les températures acquises avec la sonde Pt100 sont comprises entre 110 et 320 °C suivant les conditions opératoires. Ces températures ont pu être retrouvées numériquement, en estimant le diamètre d'impact du plasma de l'ordre de 5 mm. Ce diamètre semble mieux correspondre aux puissances intermédiaires, pour les faibles et hautes puissances il faudrait réciproquement diminuer et augmenter la taille du diamètre d'impact.

Une approche analytique a permis de valider la température de surface du substrat, le diamètre d'impact du jet et la densité de flux thermique à partir des mesures de températures

Licence CC BY-NC-ND 3.0

du gaz déterminées précédent. Pour une condition opératoire de 420 W-17 slpm, des densités de flux thermique de 70 et 95 W/cm² ont été obtenues à partir des températures de gaz déterminées respectivement par ajustement de la bande moléculaire de N_2^+ et du spectre tronqué sur N_2. Pour cette même condition, la densité de flux thermique déterminée dans les travaux de Y. Gazal est de 90 W/cm², donc le résultat est plus concordant en utilisant les températures du gaz calculées avec le spectre tronqué sur N_2. Pour obtenir ces résultats, le diamètre d'impact du plasma sur le substrat est de 3 mm, ce qui est du même ordre de grandeur que le diamètre déterminé à partir du modèle réalisé avec le logiciel COMSOL (5 mm). Le diamètre de la buse étant de 2 mm et le plasma s'élargissant le long du jet, les diamètres d'impact estimés à 3 et 5 mm semblent cohérents.

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, les températures caractéristiques du jet de plasma telles que la température du gaz et la température d'excitation ont été étudiées.

Dans un premier temps, l'étude du plasma d'argon a permis de vérifier la présence de nombreuses raies correspondant à l'argon atomique mais aussi aux espèces provenant de l'air ambiant s'engouffrant dans la décharge telles que N_2, N_2^+, N*, N* ou encore O*. La présence de ces molécules montre la très forte énergie dégagée par le plasma de la TIA.

Ensuite, un substrat a été placé dans l'axe de la décharge pour évaluer son influence sur les caractéristiques du plasma. Les résultats montrent que celui-ci modifie les températures caractéristiques pour une distance buse-substrat de 10 mm si la longueur de jet de plasma est supérieure à la distance buse-substrat. Cependant, les effets sont plus visibles pour la condition opératoire 250 W-13 slpm que pour 420 W-17 slpm et plus généralement aux faibles puissances et débits. A 250 W, les températures d'excitation sont comprises entre 7000 et 9500 K suivant les conditions opératoires, et lorsque le substrat est placé à 10 mm, la température d'excitation est supérieure de 500 à 1500 K. Les températures de gaz sont comprises entre 2700 et 3600 K et sont également supérieures en présence du substrat à 10 mm, cet écart est d'environ 500 K.

Au vu de cette influence du substrat sur les températures du plasma, l'influence de la nature de celui-ci a également été étudiée. Pour cela, 4 types de substrat ont été utilisés : acier, silicium, dioxyde de titane et alumine. Lorsque le substrat en vis-à-vis du plasma est composé d'acier, d'alumine ou de dioxyde de titane, T_{exc} évolue de la même manière et est comprise entre 8000 K et 9500 K. Cependant, quand un substrat en silicium est utilisé, T_{exc} est supérieure à 10000 K, jusqu'à atteindre environ 10500 K. Si la nature du substrat semble avoir une influence sur la température d'excitation, elle ne semble pas en avoir sur la température de gaz. En effet, quelles que soient les conditions opératoires ou la nature du substrat, T_{gaz} évolue de la même manière et est comprise entre 3000 et 3600 K.

Pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors de l'utilisation de la décharge pour synthétiser des couches minces de TiO_2, le plasma a été étudié en présence de TTIP. Les espèces mises en évidence précédemment étaient toujours présentes, cependant des espèces carbonées, telles que C_2 ou CN, et des espèces de titane atomique Ti* et Ti^+ ont également été détectées. Ces espèces pourraient causer de nouveaux mécanismes et modifier les caractéristiques de la décharge. L'injection de 0,2 slpm de TTIP pour une condition opératoire de 420 W-17 slpm, provoque une diminution de la température d'excitation comprise entre 500 et 1000 K. En effet, les températures d'excitation calculées sans

Licence CC BY-NC-ND 3.0

précurseur sont comprises entre 8500 et 9500 K, alors qu'avec l'ajout du TTIP elles sont comprises entre 7500 K et 8500 K. Le calcul des températures de gaz avec le précurseur est beaucoup plus complexe en raison d'espèces carbonées se situant aux mêmes longueurs d'onde que la bande moléculaire N_2^+. Pour remédier à ce problème et déterminer des températures de gaz cohérentes, il faudrait utiliser une autre bande moléculaire sans molécules interférentes, comme celle de N_2 située à environ 365 nm.

En complément, les nombres de Reynolds ont été estimés à partir des températures de gaz déterminées par l'ajustement mathématique de la bande moléculaire de N_2^+ ou du spectre tronqué sur N_2. Quelle que soit la méthode utilisée et les conditions opératoires, le nombre de Reynolds est compris entre 2000 et 4000, ce qui signifie que le jet est non laminaire et que le fluide subit une transition vers le régime turbulent mais la turbulence n'est pas parfaitement développée.

La seconde partie de ce chapitre a été consacrée à la détermination de la température de substrat. Le plasma énergétique de la TIA provoque des transferts thermiques plus ou moins importants suivant les conditions opératoires. La connaissance de la température de substrat est importante pour les applications visées. En effet, une très faible température est nécessaire pour l'application aux traitements antibactériens alors qu'une température supérieure est nécessaire pour les dépôts de TiO_2. Pour l'application antibactérienne, des températures inférieures à 45 °C ont pu être mesurées, validant ainsi le potentiel de la TIA pour cette application. Dans les conditions de dépôt, les températures mesurées sont comprises entre 110 et 320 °C, ces informations permettront de mieux comprendre la microstructure des couches minces déposées. L'influence des paramètres opératoires est identique quelle que soit l'application, la température a tendance à augmenter avec la puissance et le temps, puis à diminuer avec l'augmentation du débit. Les résultats obtenus expérimentalement ont pu être corrélés à des résultats théoriques calculés à partir de mesures de densité de flux thermique. Les températures de surface du substrat mesurées avec la Pt100 et estimées par le modèle COMSOL sont similaires après un ajustement optimal du diamètre d'impact du plasma à 5 mm.

Une approche analytique a permis de valider la température de surface du substrat, le diamètre d'impact du jet et la densité de flux à partir des valeurs de température du gaz de la tête de bande N_2^+ et du spectre tronqué sur N_2. Les densités de flux thermique déterminées avec les températures du gaz du spectre tronqué sont plus concordantes avec les densités de flux mesurées par Y.Gazal, ce qui tend à prouver que les température de gaz mesurées par cette méthode sont plus fiables.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Chapitre IV. Utilisation de la TIA pour l'inactivation de la bactérie *E. coli*

IV.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'utilisation d'un plasma produit par TIA pour inactiver des micro-organismes, ce procédé d'inactivation a été couplé à la photocatalyse en utilisant des couches minces de TiO_2, élaborées avec la TIA. Dans un premier temps, des études préliminaires ont été réalisées afin de déterminer si la TIA peut être utilisée dans le domaine de l'inactivation bactérienne. Un jeu de conditions opératoires pour lesquelles la température du substrat est inférieure à 45°C a été déterminé. Ensuite une étude, où le substrat revêtu de bactéries était positionné en vis-à-vis du plasma, a été réalisée et l'influence des paramètres opératoires de la TIA sur l'inactivation bactérienne a été évaluée. Dans un second temps, pour réaliser un traitement homogène, le substrat a été mis en mouvement devant le plasma, dans le but de dénombrer les colonies restantes sur toute la surface utile et de déterminer un taux d'abattement d'UFC (Unité Formant Colonie).

En vue d'étudier la synergie de l'inactivation bactérienne par plasma et par photocatalyse, des couches minces de TiO_2 ont été déposées sur des wafers de silicium à l'aide de la TIA. Une étude paramétrique faisant varier le débit d'argon plasmagène et la puissance micro-ondes pour obtenir des couches minces de différentes microstructures a été conduite. Cette étude avait pour objectif de compléter les travaux de thèse précédents d'A. Perraudeau[9], en faisant varier plus largement les paramètres opératoires. Les couches minces déposées ont été caractérisées avec la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX) afin de sélectionner quelques dépôts de morphologies et structures différentes et afin d'évaluer leur activité photocatalytique.

Le dépôt possédant la plus grande activité photocatalytique, c'est-à-dire celui permettant la plus grande destruction des polluants à sa surface a été utilisé comme substrat pour des essais d'inactivation des bactéries. L'objectif était d'augmenter l'inactivation bactérienne par activation du TiO_2 grâce aux UV du plasma.

IV.2. La TIA pour l'inactivation bactérienne

La TIA génère un plasma très énergétique à l'air ambiant, ce qui entraine la production d'espèces réactives d'azote et d'oxygène. Ces espèces pourraient être utilisées pour agir sur les microorganismes dans le but de réaliser une inactivation de surface. Cependant, des études préliminaires sont nécessaires pour s'assurer de la faisabilité.

IV.2.1. Études préliminaires

Les études préliminaires sont axées sur la détermination des conditions opératoires pour lesquelles la température du substrat en vis-à-vis du plasma est inférieure à 45°C, ainsi que sur la détection des espèces réactives de l'oxygène et de l'azote.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

IV.2.1.1. Mesure de température

La bactérie *E. coli* se multiplie entre 7 et 50 °C, avec un maximum de croissance à 37°C. Afin d'éviter une inactivation des bactéries par un effet thermique, la température de surface maximale admise dans cette étude est de 45 °C. La température de surface du substrat exposé en vis-à-vis du plasma a été mesurée à l'aide d'un capteur de température (Pt100) et de bandelettes indicatrices de la température. Une étude paramétrique a été réalisée dans le Chapitre III en faisant varier le débit d'argon plasmagène, la puissance micro-ondes, la distance buse-substrat et le temps d'exposition. Le substrat a été placé en statique devant le plasma pour évaluer sa température. Le Tableau IV-1 répertorie les combinaisons opératoires admissibles ainsi que les températures obtenues.

Tableau IV-1 : Liste des combinaisons opératoires pour lesquelles la température du substrat est inférieure à 45°C

Débit (L/min)	Puissance (W)	Distance (mm)	Temps (s)	Température (°C)
3	200	35	10	45
5	200	35	10	37
5	200	35	20	37
5	200	35	30	37
7	200	30	10	43
7	200	30	20	43
7	200	30	30	43
7	200	35	10	37
7	200	35	20	40
7	200	35	30	40
10	200	30	10	40
10	200	30	20	40
10	200	30	30	43
10	200	35	10	37
10	200	35	20	37
10	200	35	30	37
7	250	35	10	40
7	250	35	20	40
10	250	35	10	37
10	250	35	20	40

La gamme de débit est limitée entre 3 et 10 slpm puisque la température est trop élevée pour les très faibles débits. Une température de surface de 45 °C est atteinte en seulement 10 secondes pour une puissance micro-ondes de 200 W et un débit de gaz plasmagène de 3 slpm. A puissance constante, l'augmentation du débit de gaz plasmagène a pour conséquence de diluer l'énergie injectée dans un volume de gaz plus grand ce qui réduit l'enthalpie spécifique du jet et les transferts thermiques au substrat. La température du substrat a donc tendance à diminuer avec l'augmentation du débit de gaz plasmagène, cependant, pour des raisons de stabilité du plasma, un débit supérieur à 10 slpm ne peut pas être injecté pour une puissance de 200 W.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

La puissance micro-ondes injectée doit être suffisamment élevée pour maintenir un plasma stable, néanmoins l'augmentation de la puissance influence très fortement la température de substrat. Une puissance de 200 W est largement utilisée dans les combinaisons opératoires puisqu'elle limite l'échauffement du substrat. Quelques combinaisons avec une puissance de 250 W sont également possibles mais seulement pour un débit supérieur à 7 slpm. En dessous de ce débit, les températures mesurées sont supérieures à 45°C. Au-delà d'une puissance de 250 W, la température de substrat est trop élevée (> 45 °C).

La distance buse-substrat permet de se placer dans le dard, dans le panache ou en post-décharge du plasma d'argon. Pour limiter l'échauffement du substrat, ce dernier ne doit pas être en contact avec le plasma, il est donc impératif de le placer en post décharge. Cependant, il ne doit pas être trop éloigné du plasma afin que les espèces réactives puissent parvenir jusqu'à sa surface, les distances de 30 et 35 mm ont été sélectionnées.

IV.2.1.2. Identification de la présence de RONS

Des espèces réactives telles que N_2^+, N_2, O*, N* ont été détectées par SEO (Figure III-1b) jusqu'à 11 mm en sortie de buse du fait des intensités fortement atténuées. Pour ne pas dépasser une température de surface de 45°C, il est nécessaire de positionner la surface à traiter à une distance minimale de 30 mm. Afin de s'assurer de la présence d'espèces susceptibles d'inactiver les micro-organismes, un test utilisant de l'iodure de potassium a été utilisé. Pour cela, un mélange d'amidon et de l'iodure de potassium est ajouté à de l'agar afin de former un solide dans une boite de Pétri. L'amidon et l'iodure de potassium sont impliqués dans une demi-réaction d'oxydo-réduction. Les ions iodure peuvent réagir avec les espèces dont le potentiel d'oxydoréduction est supérieur pour former du diiode. Ainsi, une couleur violette caractéristique de la présence d'un complexe amidon/I_3^- sera visible[196]. Le diiode est formé selon la demi-équation suivante (Équation IV-1) :

$$2\ I^- \rightarrow I_2 + 2\ e^- \qquad E^0 = 0{,}54\ V \qquad \text{Équation IV-1}$$

Le potentiel standard de cette demi-réaction est de 0,54 V, donc tous les oxydants dont les couples redox ont des potentiels standards supérieurs peuvent réagir pour former du diiode. Les demi-équations suivantes ont des potentiels standards supérieurs à 0,54 V et font intervenir des espèces susceptibles d'être présentes dans l'air ou dans l'eau :

$$O_3 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow O_2 + H_2O \qquad E^0 = 2{,}07\ V \qquad \text{Équation IV-2}$$

$$H_2O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow 2\ H_2O \qquad E^0 = 1{,}78\ V \qquad \text{Équation IV-3}$$

$$O_3 + H_2O + 2\ e^- \rightarrow O_2 + 2\ OH^- \qquad E^0 = 1{,}24\ V \qquad \text{Équation IV-4}$$

$$O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O \qquad E^0 = 1{,}23\ V \qquad \text{Équation IV-5}$$

$$NO_3^- + 4\ H^+ + 3\ e^- \rightarrow NO + 2\ H_2O \qquad E^0 = 0{,}96\ V \qquad \text{Équation IV-6}$$

$$NO_3^- + 2\ H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O \qquad E^0 = 0{,}80\ V \qquad \text{Équation IV-7}$$

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Lorsque l'une de ces espèces oxydantes est en présence d'iodure, par exemple l'ozone, la réaction suivante se produit :

$$O_3 + 2H^+ + 2I^- \rightarrow I_2 + O_2 + H_2O$$ Équation IV-8

Le diiode formé peut alors réagir avec les ions iodures selon la réaction suivante :

$$I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$$ Équation IV-9

Enfin, l'ion triiodure, I_3^- et l'amidon forment un complexe coloré :

$$I_3^- + (C_6H_{10}O_5)_n \rightarrow I_3^-.(C_6H_{10}O_5)_n$$ Équation IV-10

Ce complexe de couleur violette permet de montrer la présence de RONS. Cependant, cette méthode ne permet pas d'identifier une espèce en particulier ni de la quantifier.

La présence de RONS formés grâce à l'azote et l'oxygène, issus de l'air ambiant, qui s'engouffrent dans la décharge de plasma d'argon et parviennent jusqu'à la surface à traiter a été mise en évidence grâce à cette méthode puisque le complexe d'amidon et de triiodure s'est formé après exposition au plasma de la TIA (Figure IV-1).

Figure IV-1 : De gauche à droite, témoin non exposé au plasma, échantillons exposés en statique pendant 10 secondes, 20 secondes et 30 secondes pour 200 W, 7 slpm, 30 mm.

La zone un peu plus intense au centre de l'échantillon correspond à la zone en vis-à-vis du plasma. La coloration violette s'élargit et s'intensifie pour 20 et 30 secondes ce qui signifie que les espèces diffusent sur la surface au cours du temps, en accord avec la littérature[197]. Avec le temps, l'accumulation d'espèces réactives générées par le plasma conduit à leur diffusion plus loin sur la gélose, donc une plus grande zone peut être traitée. Cependant, même après 30 secondes d'exposition, le traitement n'est pas uniforme sur toute la surface.

Les espèces réactives de l'azote et de l'oxygène (O, N, N_2^+, …) ont été mises en évidence dans le chapitre précédent grâce à la SEO. Elles ont été détectées jusqu'à 11 mm de distance buse-substrat, cependant la formation du complexe violet montre que des espèces

Licence CC BY-NC-ND 3.0

réactives, ou des recombinaisons d'espèces comme l'ozone O_3, nécessaires au traitement pourraient être encore présentes à 30 mm.

Des essais de désinfection sur gélose en utilisant les combinaisons opératoires sélectionnées dans le Tableau IV-1 ont été ensuite réalisés. Grâce à ces nombreuses combinaisons, l'influence des paramètres opératoires de la TIA sur la décontamination peut être étudiée. Dans un premier temps, les essais ont été réalisés en statique afin de vérifier que la TIA peut être utilisée pour cette application et pour évaluer l'influence des paramètres opératoires.

IV.2.2. Influence des paramètres de la TIA sur l'inactivation bactérienne

IV.2.2.1. Densités relatives d'azote et d'oxygène dans la décharge

Les acquisitions par spectroscopie d'émission optique spécifiques aux conditions d'inactivation ont été présentées dans le Chapitre III. Un spectre global a permis d'identifier les espèces présentes dans la décharge pour de faibles puissances micro-ondes et débits de gaz plasmagène. Les espèces de l'oxygène et de l'azote caractéristiques de l'engouffrement de l'air dans la décharge ont été observées.

Les densités relatives d'espèces au sein de la décharge peuvent être calculées à partir de la température d'excitation de la condition étudiée. Celles de l'azote atomique N* et de l'oxygène atomique O* ont été déterminées. Ces espèces pourraient contribuer à la décontamination des substrats et contribuer à produire d'autres espèces comme l'ozone, connu comme un agent décontaminant. L'évolution des densités relatives le long du jet pour deux conditions est présentée sur la Figure IV-2. Pour les deux conditions sélectionnées 200 W-3 slpm et 200 W-7 slpm, la variation du débit de gaz plasmagène permet de voir si la quantité d'air engouffrée dans la décharge évolue.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

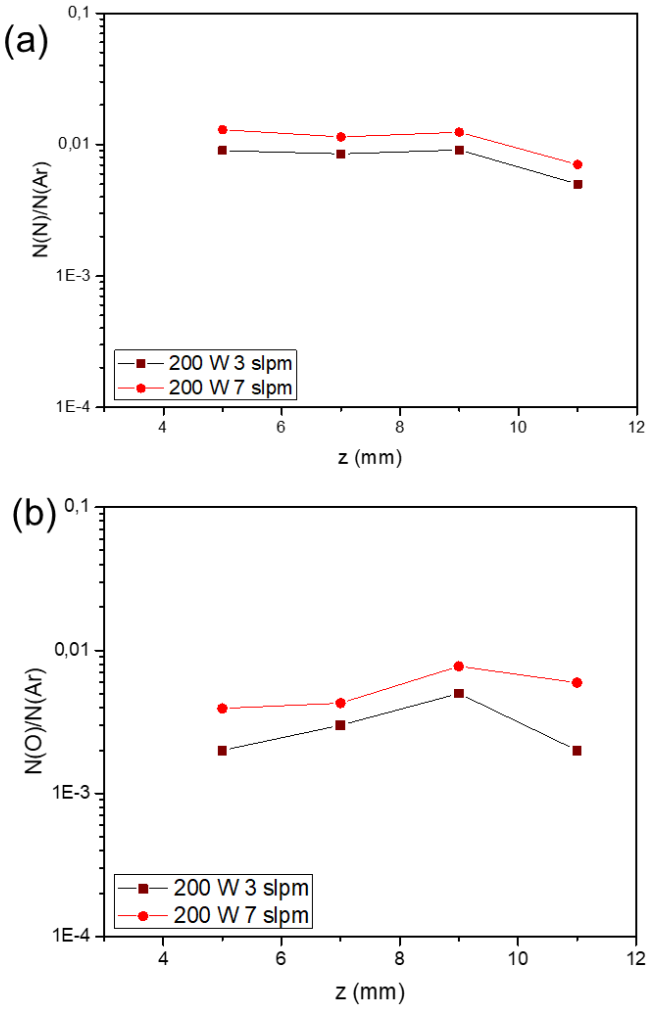


Figure IV-2 : Densités relatives d'espèces atomiques par rapport à l'argon : (a) azote atomique N* et (b) oxygène atomique O*

Sur la Figure IV-2a, la densité relative d'azote est stable le long du jet jusqu'à 9 mm. Puis, elle diminue progressivement et aucune raie d'azote n'est visible au-delà de 11 mm. La densité relative d'azote est plus élevée pour la condition d'inactivation 200 W et 7 slpm. Des tendances similaires peuvent être observées sur la Figure IV-2b pour la densité relative de l'oxygène atomique O*.

Dès 5 mm, les densités de N* et O* ne sont pas équivalentes pour chaque condition. En effet les densités relatives sont plus importantes pour 200 W et 7 slpm. Il semblerait que l'augmentation du débit provoque un écoulement plus turbulent et donc un engouffrement de l'air plus important au sein de la décharge. Ceci est confirmé par les calculs du nombre de Reynolds présentés dans le Chapitre III qui ont montré que la valeur calculée peut varier suivant les conditions opératoires mais qu'elle est comprise entre 2000 et 4000 ce qui signifie que le fluide est non laminaire mais que la turbulence n'est pas totalement développée.

Pour les conditions étudiées, l'évolution des densités relatives de N* et O* montre un entrainement efficace de l'air dans la décharge dès la base du plasma. La dissociation de N_2 et O_2 augmente jusqu'à environ 9 mm produisant ainsi du N* et O*. Une puissance micro-ondes de 200 W est suffisante pour dissocier ces molécules. La rupture de pente observée après 9 mm pourrait correspondre à la transition entre le dard et le panache de la décharge et à la production d'espèces issues de recombinaison de N* et O* comme O_2, O_3 ou encore NO[198].

Licence CC BY-NC-ND 3.0

IV.2.2.2. Détermination de la surface de décontamination

Des boites de Pétri contenant de la gélose ont été ensemencées avec une quantité connue d'UFC (Unité Formant Colonie) d'*E. coli*. Ces échantillons ont été exposés à la décharge pour toutes les combinaisons opératoires sélectionnées précédemment (Tableau IV-1). L'exposition statique de la boite de Pétri en vis-à-vis du plasma ne permet pas de traiter la totalité de la gélose. Ainsi, pour évaluer l'influence des paramètres opératoires du procédé, des surfaces de décontamination ont été mesurées après exposition au plasma et incubation (24 h, 37°C). Deux boites de Pétri ensemencées sont présentées sur la Figure IV-3. La Figure IV-3a montre un échantillon non traité par plasma appelé témoin et la Figure IV-3b un échantillon traité par plasma.

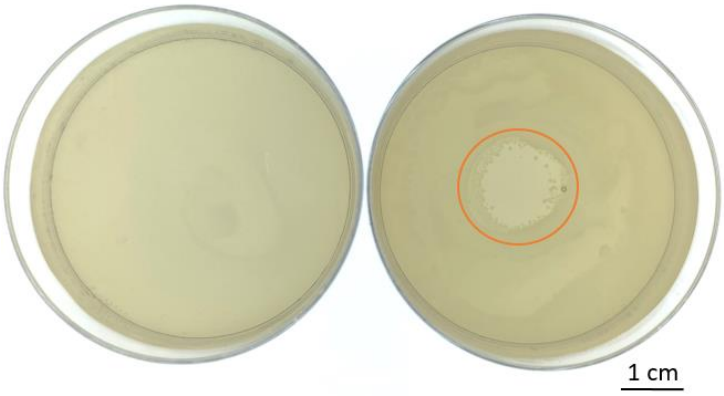


Figure IV-3 : Photographies de boites de Pétri ensemencées avec $2{,}81.10^7$ UFC, (a) témoin, (b) échantillon exposé au plasma (200 W, 10 slpm, 10 s, 30 mm). Température de surface = 37 °C

Un tapis de bactéries, d'aspect opaque, est formé sur toute la surface de l'échantillon témoin. L'uniformité du tapis est caractéristique d'une croissance bactérienne homogène. L'échantillon traité présente également un tapis bactérien sur l'ensemble de la surface à l'exception de la zone de traitement plasma où il y a moins de colonies. La zone de traitement est identifiée par un cercle rouge (Figure IV-3b) et elle est nommée « surface de décontamination ». Pour ces conditions opératoires, la surface de décontamination est de 0,78 cm². Pour information, la surface totale de la boite de Pétri est de 19,6 cm².

Les surfaces de ces zones décontaminées peuvent varier en fonction des paramètres comme le débit de gaz plasmagène, la puissance micro-ondes ou encore le temps de traitement. L'influence de ces paramètres est représentée sur la Figure IV-4.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

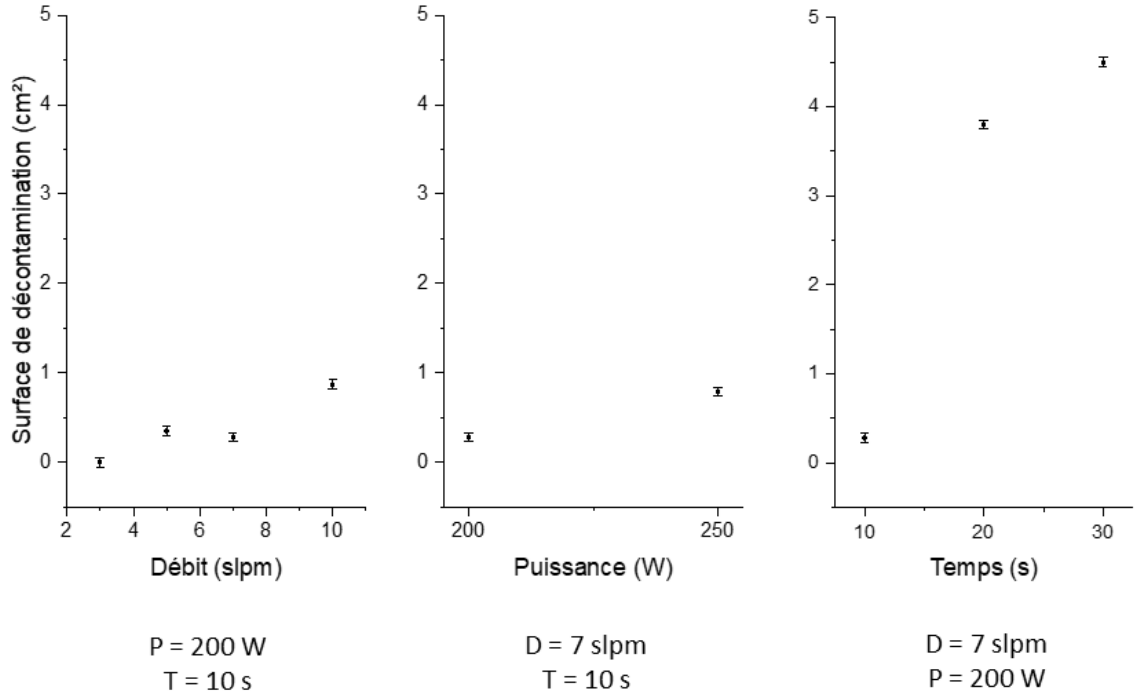


Figure IV-4 : Influence des paramètres opératoires sur la surface de décontamination. Distance buse-substrat = 30 mm.

Le débit de gaz plasmagène et la puissance micro-ondes ont une influence relativement faible sur la surface de décontamination. Celle-ci augmente faiblement avec le débit puisque la surface maximale est d'environ 1 cm² pour 10 slpm. Pour les deux puissances étudiées, 200 et 250 W, les surfaces de décontamination sont respectivement de 0,30 et 0,80 cm². Le temps d'exposition semble avoir beaucoup plus d'impact puisque la surface décontaminée est multipliée par 10 lorsque le traitement passe de 10 à 30 secondes. Cette influence pourrait être liée à l'augmentation des quantités d'espèces réactives de l'oxygène et de l'azote ou de leurs recombinaisons fournies par le plasma et à leur diffusion sur la surface au cours du temps. Ces résultats sont en adéquation avec les essais menés précédemment (Figure IV-1), qui montrent un élargissement du complexe violet formé avec les espèces réactives au cours du temps. L'influence de la distance a également été évaluée, les surfaces décontaminées étaient similaires pour les deux distances (30 et 35 mm) donc les espèces actives sont encore présentes à 35 mm.

Le paramètre opératoire le plus influent sur la surface de décontamination est la durée du traitement, ce résultat est en adéquation avec la littérature. Ainsi, Sato *et al.*[199] ont inactivé des bactéries *E. coli* à l'aide d'une torche plasma micro-ondes et ont également montré que le temps est le paramètre le plus influent sur le nombre de survivants. Pour un débit d'argon de 5 L/min, une distance de 195 mm et une puissance de 400 W, ils obtiennent un nombre de survivants de 80 et 10 UFC/mL (témoin à 100 UFC/mL) pour respectivement 30 et 120 secondes de traitement. Ils ont montré que le spectre d'émission de la source plasma présente des raies d'émission de l'argon principalement entre 700 et 1000 nm mais aussi des raies d'émission dans le domaine ultraviolet autour de 282 et 309 nm qui sont reconnues pour avoir un effet bactéricide.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Lors des essais précédents, pour une même distance, les densités des espèces N* et O* étaient supérieures pour le plus fort débit (Figure IV-2), ce qui est en adéquation avec l'élargissement de la surface de décontamination. La diminution de la surface traitée pour un faible débit, pourrait être dû à la présence moins importante des espèces N* et O* qui pourraient être consommées dès leur impact sur le substrat et n'auraient pas la possibilité de diffuser sur la surface.

Compte tenu des résultats rapportés jusqu'à présent, des températures mesurées et des densités relatives plus élevées, la condition opératoire retenue pour les prochains essais est : 200 W, 7 slpm, 30 mm. Dans cette partie, le traitement était localisé, donc l'évaluation de la décontamination se faisait par mesure de surface de décontamination. Un traitement homogène sur toute la surface de la boite de Pétri permettrait de dénombrer le nombre de colonies survivantes au traitement plasma et d'en déduire un taux d'abattement d'UFC. C'est pourquoi dans la suite du travail, l'échantillon a été mis en mouvement en vis-à-vis du plasma. La mise en mouvement du substrat peut causer une instabilité du plasma, ce paramètre a été pris en compte dans le choix des conditions opératoires.

IV.2.3. Inactivation bactérienne en mouvement

La mise en mouvement de l'échantillon à une vitesse de 5 mm/s a été réalisée selon le schéma présenté sur la Figure II-11 du Chapitre II. Cette mise en mouvement de l'échantillon avait pour objectif de permettre de traiter l'ensemble de la surface contaminée. Des essais de mise en évidence des RONS ont de nouveau été réalisés afin de s'assurer que les espèces réactives peuvent atteindre toute la surface de la boite de Pétri.

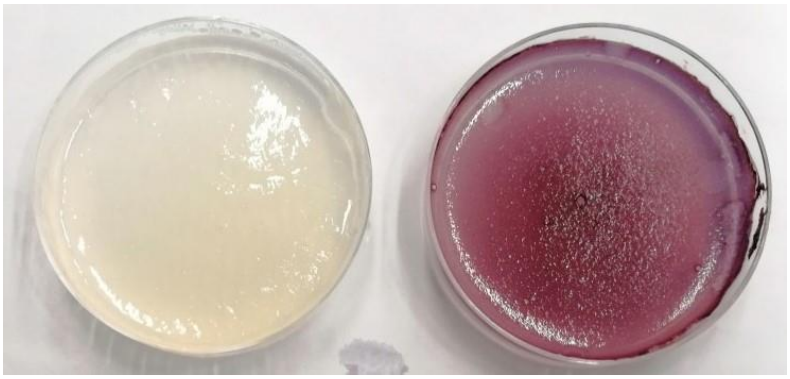


Figure IV-5 : A gauche, témoin non exposé au plasma et à droite échantillon exposé en mouvement (1 passage) face au plasma.

La Figure IV-5 montre à gauche un échantillon non traité, puis à droite un échantillon exposé en mouvement devant le plasma. Dès le premier passage, le complexe violet caractéristique de la présence de RONS s'est formé sur l'ensemble de la surface de manière beaucoup plus homogène que pour une exposition statique (cf Figure IV-1).

Le passage de la torche sur l'ensemble de la boite a été répété jusqu'à trois fois sur une même boite de Pétri afin d'augmenter le taux d'abattement d'UFC. Il est important de préciser que la température du substrat a été contrôlée pour chaque nombre de passages et n'a jamais dépassé 45 °C. Les boites de Pétri ensemencées avec la même quantité d'UFC d'*E. coli*, soit 5.10^6 et exposées au plasma pour un nombre de passages différent sont présentées sur la Figure IV-6 .

Licence CC BY-NC-ND 3.0

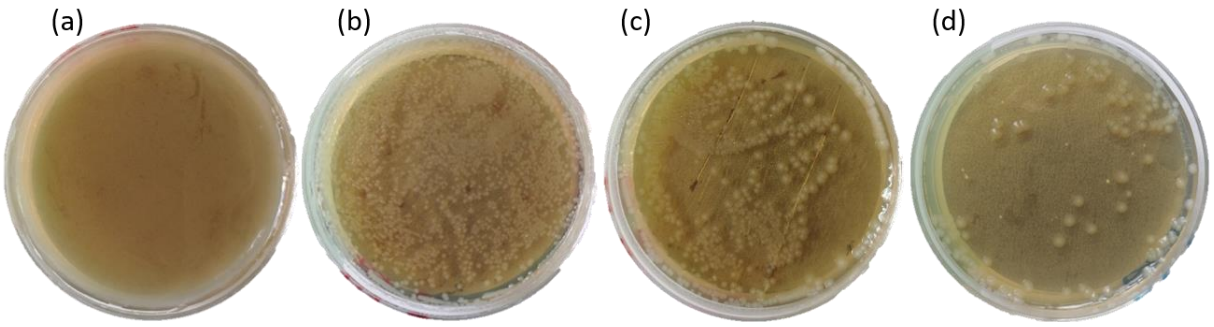


Figure IV-6 : Photographies des boites de Pétri ensemencées avec 5.10^6 UFC déposées et exposées au plasma (a) témoin, (b) 1 passage, (c) 2 passages et (d) 3 passages.

Le témoin (Figure IV-6a), exposé seulement au flux de gaz, présente un tapis uniforme de colonies après une période d'incubation ce qui prouve le bon développement des colonies. Les Figure IV-6 b c et d montrent des boites de Pétri exposées pour respectivement 1, 2 et 3 passages. Une décroissance du nombre de colonies présentes en augmentant le nombre de passages en vis-à-vis du plasma est visible. Pour cette quantité d'UFC déposée, les boites de Pétri exposées au plasma pour 1 et 2 passages sont incomptables car les colonies sont trop nombreuses[1]. Seule la boite de Pétri exposée à 3 passages est exploitable et le taux d'abattement d'UFC peut être calculé en utilisant le nombre de colonies comptées après exposition au plasma et incubation. Pour les 2 autres conditions, une quantité inférieure d'UFC a été déposée par la suite pour rendre la boite de Pétri comptable et déterminer le taux d'abattement d'UFC en fonction du nombre de passages.

Les résultats sont présentés sur la Figure IV-7.

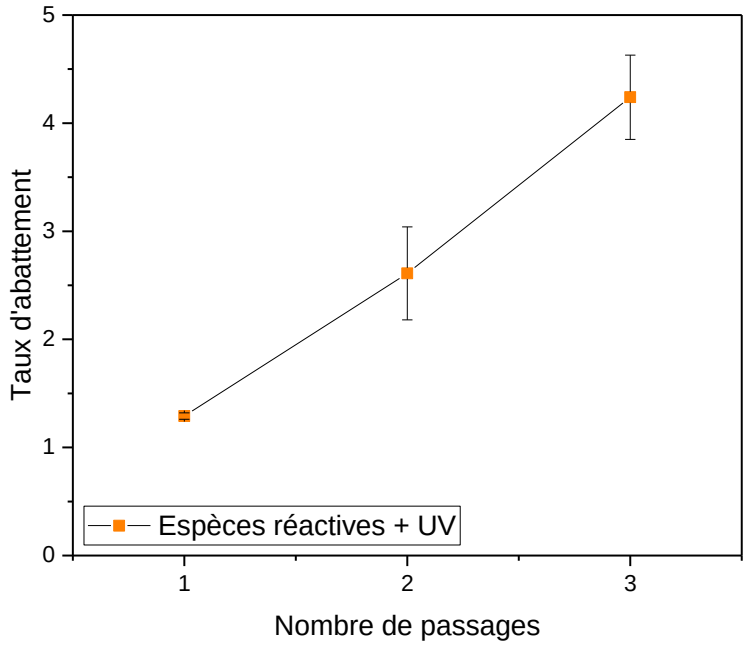


Figure IV-7 : Log d'abattement d'UFC en fonction du nombre de passages en vis-à-vis du plasma

[1] Pour rappel une boite de Pétri est considérée comptable entre 30 et 300 colonies.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

En exposant directement les échantillons au plasma, les espèces réactives mais aussi les UV émis par le jet de plasma peuvent agir dans le processus d'inactivation des bactéries. Le taux d'abattement augmente rapidement avec le nombre de passages. Lorsque les espèces réactives et les UV agissent conjointement, 4,2 Log sont obtenus pour trois passages. Au-delà de 4 Log, le processus d'inactivation des bactéries est appelé désinfection. Dans une deuxième étape, afin de distinguer l'action des UV de celle des espèces réactives, un couvercle en quartz a été placé à la surface de la boite de Pétri de manière à ne laisser passer que les UV tout en empêchant les espèces actives d'atteindre les bactéries. Le taux d'abattement en fonction du nombre de passages pour les UV est présenté sur la Figure IV-8.

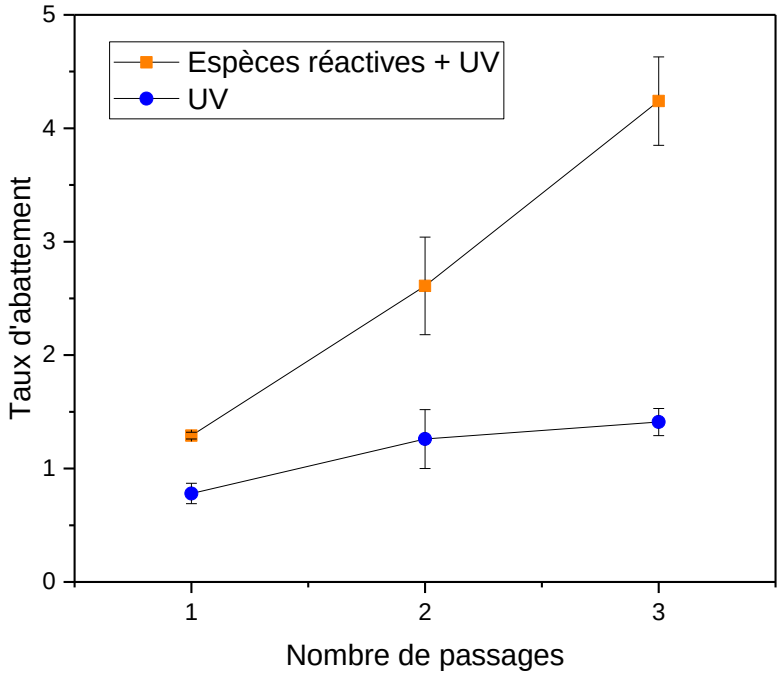


Figure IV-8 : Log d'abattement d'UFC en fonction du nombre de passages : en orange pour les espèces réactives et les UV, en bleu pour les UV seul.

Pour les UV seuls, le taux d'abattement augmente légèrement entre 1 et 2 passages, puis se stabilise entre 2 et 3 passages jusqu'à atteindre 1,4 Log, valeur nettement inférieure aux résultats obtenus en présence des espèces réactives du plasma. Ces résultats montrent que les UV du plasma permettent l'inactivation bactérienne, mais que le rôle des espèces réactives est primordial afin d'atteindre le stade de désinfection.

Le faible impact des UV pourrait être expliqué par une faible quantité d'UV émise par le plasma. Néanmoins, selon la littérature[93,94], les UV et les espèces réactives pourraient avoir une action complémentaire dans les dommages causés aux micro-organismes. En effet, la photo-désorption est induite par les UV, ils rompent les liaisons chimiques du micro-organisme pour conduire à la formation de composés volatils qui sont généralement de petites molécules comme CO et CH. La gravure résulte de l'adsorption des espèces réactives du plasma sur les bactéries qui subissent ensuite des réactions chimiques pour former des composés volatils (H_2O, CO_2, …), comme illustré sur la Figure I-15 du Chapitre I.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Dans cette étude, la concentration d'*E. coli* est de 10^9 UFC/mL, donc les bactéries forment plusieurs couches. Les UV pourraient inactiver la première couche, cependant sans les espèces actives et leurs phénomènes d'érosion, ils ne pourraient pas atteindre les couches inférieures. L'inactivation de la première couche pourrait correspondre au taux d'abattement de 1,4 Log. Malgré les avis controversés de la littérature sur le rôle respectif des espèces et des UV[78–80], dans notre cas, les UV et les espèces semblent bien avoir une action conjointe dans le processus de désinfection.

La gélose est le milieu nutritif des contaminants, c'est pour cette raison que les premiers essais ont été réalisés sur ce substrat. Afin d'être plus représentatifs de la réalité et dans l'objectif de pouvoir traiter tout type de surface, les prochains essais ont été effectués sur un substrat d'acier. Les meilleurs taux d'abattement ayant été obtenus pour 3 passages, seule cette condition a été conservée.

L'exposition des contaminants sur une surface d'acier nécessite des étapes de préparation et de récupération supplémentaires comme évoqué dans le Chapitre II. Dans un premier temps, il a fallu déterminer le volume optimal de suspension bactérienne à déposer sur la surface afin qu'il y ait suffisamment de contaminants mais que ce volume puisse être réparti uniformément sur toute la surface. Dans un second temps, plusieurs essais de récupération avec des écouvillons ont été mis en place avant de choisir la méthode décrite au Chapitre II et utilisant des billes de verre.

Après exposition au plasma, les UFC sont mises en phase aqueuse puis ensemencées à différentes concentrations sur des boites de Pétri dans le but d'obtenir des boites comptables (entre 30 et 300 colonies). Le taux d'abattement obtenu sur substrat d'acier pour 3 passages est de 3,4 Log. Ce résultat est inférieur aux essais réalisés sur gélose, pour lesquels le taux d'abattement était de 4,2 Log. La différence entre les taux d'abattement peut être due à la difficulté de mise en œuvre de la récupération, bien que reproductible, des batéries *E. coli* sur les palets d'acier après traitement plasma.

L'ensemble des taux d'abattement d'UFC d'*E. coli* est récapitulé dans le Tableau IV-2. Les résultats présentés sont des moyennes d'au minimum 5 échantillons.

Tableau IV-2 : Récapitulatif des taux d'abattement obtenu par traitement avec la TIA

	Gélose (UV + espèces réactives)	Gélose (UV)	Acier (UV + espèces réactives)
1 passage	1,3 Log	0,8 Log	-
2 passages	2,6 Log	1,3 Log	-
3 passages	4,2 Log	1,4 Log	3,4 Log

Licence CC BY-NC-ND 3.0

IV.2.4. Bilan

Dans un premier temps, une étude paramétrique de la température des substrats a été réalisée. Les combinaisons opératoires où la température de surface était inférieure à 45 °C ont été retenues. Ces nombreuses combinaisons ont permis d'évaluer l'influence des paramètres opératoires de la TIA sur la surface de décontamination.

Ensuite, les espèces réactives de l'oxygène et de l'azote ont été mises en évidence. Ces espèces et leurs recombinaisons (O_3, O_2, NO, …) sont des agents actifs de la désinfection et résultent de l'engouffrement de l'air ambiant dans la décharge. L'ensemble de ces essais a permis de déterminer une combinaison opératoire optimale pour la suite : 200 W, 7 slpm, 30 mm.

Afin de traiter toute la surface de la boite de Pétri et de calculer des taux d'abattement d'UFC, l'échantillon a été mis en mouvement en vis-à-vis du plasma. L'efficacité relative des UV et des espèces actives du plasma a également été évaluée. Sur gélose, un taux d'abattement de 4,2 Log a été obtenu pour 3 passages avec les UV et les RONS alors qu'un taux d'abattement de 1,4 Log a été obtenu pour les UV seuls. Sur un substrat d'acier, un taux d'abattement de 3,2 Log a pu être obtenu. Ces résultats montrent que les UV permettent l'inactivation des bactéries mais que les espèces actives issues du plasma ont un rôle très important pour atteindre la désinfection.

À ce stade, il a été envisagé d'améliorer l'inactivation bactérienne en couplant l'efficacité du plasma à celui de la photocatalyse. Pour cela, un matériau photocatalytique tels que TiO_2, ZnO ou encore ZnS peut être ajouté. Les propriétés photocatalytiques du matériau sont actives lorsqu'il est atteint par les UV, donc le couplage de la photocatalyse au plasma n'interviendrait qu'en phase finale de désinfection quand l'épaisseur de polluant est plus faible.

IV.3. La TIA pour les dépôts de TiO_2

L'objectif était de réaliser une couche mince de TiO_2 ayant une activité photocatalytique optimisée, d'une surface d'environ 1 cm². Les dépôts de TiO_2 ont été réalisés sur des wafers de silicium en raison de leur stabilité en température et de leur facilité de préparation pour les caractérisations. Différentes couches minces ont été déposées en faisant varier la puissance micro-ondes et le débit de gaz plasmagène dans le but d'obtenir des dépôts présentant différentes morphologies et cristallinités. Ensuite, ces derniers ont été caractérisés afin d'évaluer l'influence des paramètres opératoires sur la microstructure.

Puis, des dépôts de différentes microstructures ont été sélectionnés et leur activité photocatalytique a été évaluée. Pour aboutir à une proposition de l'évolution de l'activité photocatalytique en fonction de la morphologie et du caractère cristallin, une caractérisation plus détaillée des films sélectionnés sera présentée.

IV.3.1. Dépôt des couches minces de TiO_2

Les dépôts ont été réalisés en mode « dynamique », pour obtenir une surface d'environ 1 cm². L'influence des conditions de dépôt (distance buse-substrat, débit d'argon plasmagène, débit d'argon porteur de TTIP, mode et vitesse de déplacement) a déjà été évaluée[9]. Deux types de morphologies avaient été obtenues, l'une de type « choux-fleurs » et l'autre de type « grains de riz ». À la suite de ce travail, des conditions optimales pour obtenir un dépôt

Licence CC BY-NC-ND 3.0

composé de colonnes facettées de TiO_2 cristallisé (« grains de riz » en vue de dessus) avaient été définies (Tableau IV-3).

Tableau IV-3 : Conditions optimales définies dans les travaux de thèse d'A. Perraudeau[9] pour l'obtention d'un dépôt de TiO_2 de type "grains de riz".

Paramètre	Valeur optimale
Vitesse de déplacement	1 mm/s
Distance buse-substrat	10 mm
Débit Ar plasmagène	17 slpm
Débit de TTIP	0,2 slpm
Puissance micro-ondes	420 W

Pour compléter ces travaux, une étude paramétrique a été réalisée afin d'obtenir des dépôts se rapprochant si possible d'un ratio 80/20 d'anatase/rutile comme le préconise la littérature pour une activité photocatalytique optimale. Cette étude fait varier le débit d'argon plasmagène entre 3 et 17 slpm et la puissance micro-ondes sur l'intervalle 250-600 W selon les domaines de variation présentés dans le Chapitre II. Certains paramètres définis par A. Perraudeau sont gardés constants dans cette étude pour obtenir des dépôts cristallisés et non poudrés. C'est le cas de la vitesse de déplacement, de la distance buse-substrat et du débit de TTIP. En effet, pour limiter l'inclusion de poudres non adhérentes dans le dépôt, la distance buse-substrat est minimisée ce qui permet de contrôler le temps de séjour des espèces dans la décharge et ainsi d'éviter la nucléation homogène des précurseurs. La Figure IV-9 montre un exemple de film obtenu. Malgré les différentes couleurs apparaissant sur le pourtour de la zone traitée, l'épaisseur et la microstructure sont homogènes sur toute la surface.

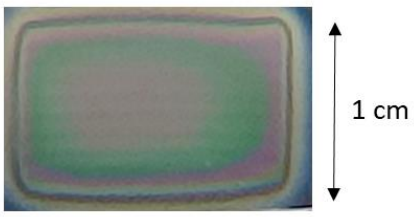


Figure IV-9 : Photographie d'une couche mince d'environ 1 cm²

Les dépôts ainsi réalisés ont été caractérisés morphologiquement et structuralement. Des images en vues de surface et en coupe ont été acquises grâce à un MEB-FEG, puis une caractérisation globale de l'échantillon par diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence la cristallinité de l'échantillon.

En faisant varier le débit entre 3 et 17 slpm à une puissance fixée, différentes microstructures peuvent être observées. Les 3 types de morphologies des dépôts réalisés à 420 W sont représentés sur la Figure IV-10.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

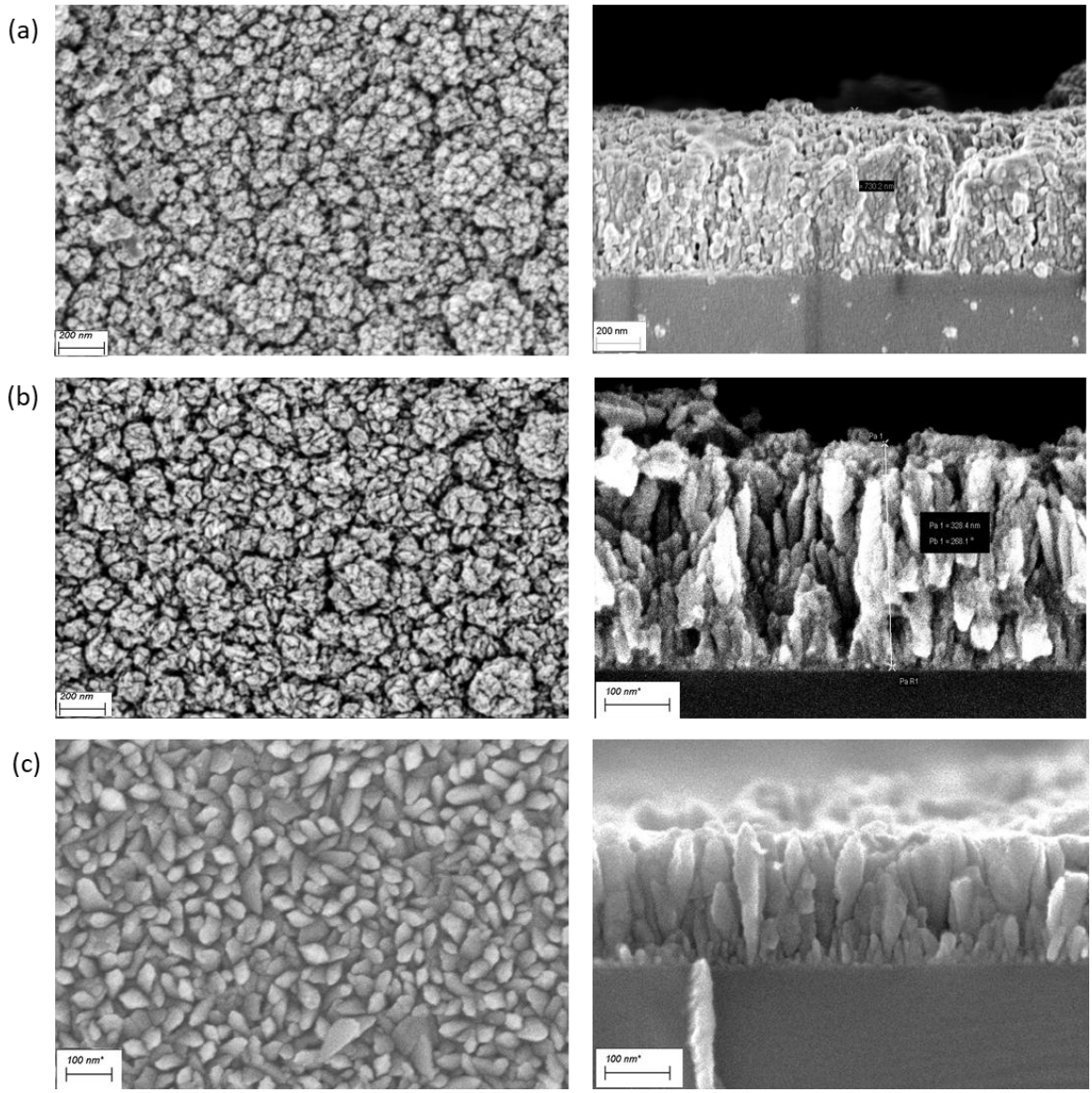


Figure IV-10 : Évolution de la morphologie en fonction du débit pour une puissance de 420 W : (a) 3 slpm, (b) 10 slpm et (c) 17 slpm.

De haut en bas sont observées successivement les morphologies de type « choux fleurs », « grains de riz / choux fleurs » et « grains de riz ». La morphologie de type « grains de riz » (Figure IV-10c) est composée de grains prismatiques en vue de surface correspondant à des colonnes facettées nettement définies et organisées sur la vue en coupe. A la base du dépôt de fines colonnes se forment puis s'élargissent avec la croissance du dépôt, elles résultent d'un mécanisme de croissance par réaction de surface.

La morphologie de type « choux fleurs » (Figure IV-10a) correspond à un empilement de nanoparticules. Les particules sont formées en vol et se collent entre elles à la surface du substrat. Cette morphologie est formée lorsqu'il y a une compétition entre les deux modes de croissance : la réaction de surface et la production de poudre par nucléation homogène. Un dépôt composé de nanoparticules adhérentes est alors obtenu. L'adhérence des nanoparticules est ce qui le différencie d'un dépôt dit « poudré ». Ce dernier est formé par

Licence CC BY-NC-ND 3.0

nucléation homogène en vol mais il n'y a pas de réaction de surface donc les particules ne sont pas adhérentes.

La morphologie « grains de riz / choux fleurs » (Figure IV-10b) est une transition entre les deux précédentes morphologies : des colonnes moins bien définies et des assemblages de nanoparticules sont visibles. D'après les observations réalisées en surface, la taille des grains est homogène quelle que soit la morphologie observée.

La variation du débit de gaz plasmagène pour une puissance fixée fait également évoluer la cristallinité des couches minces. Les diffractogrammes des dépôts réalisés à 420 W sont présentés sur la Figure IV-11.

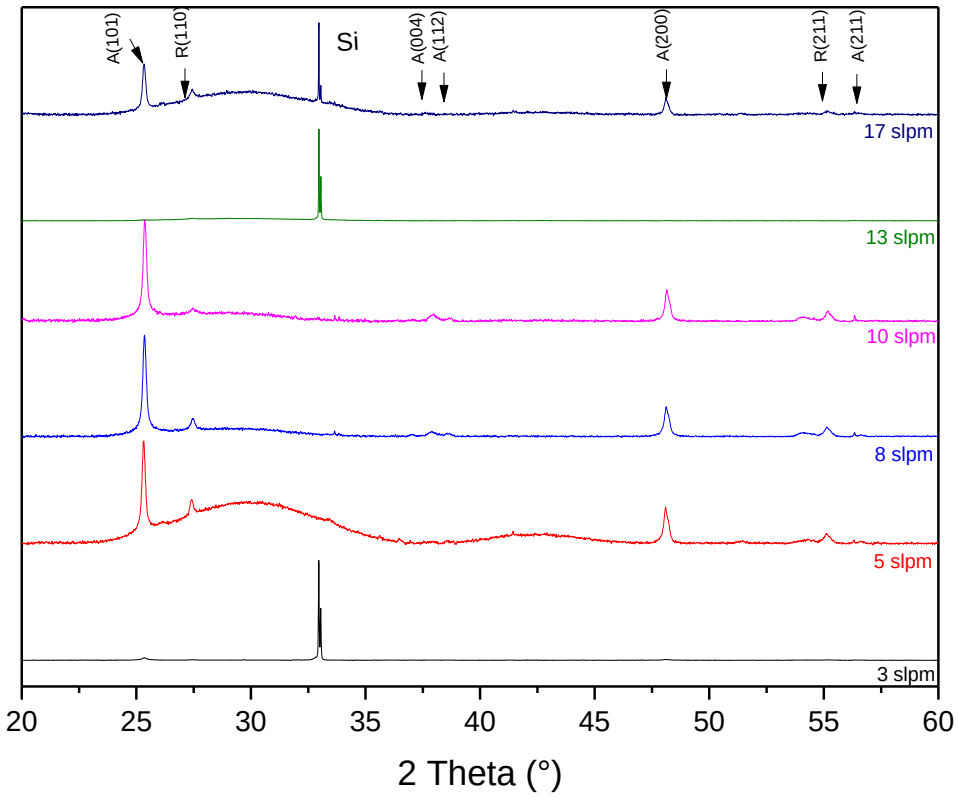


Figure IV-11 : Évolution de la cristallinité en fonction du débit de gaz plasmagène pour une puissance de 420 W

Les fiches ICDD utilisées pour identifier les pics sont : (i) 00-021-1272 pour l'anatase et (ii) 00-021-1276 pour le rutile. La majorité des pics sont attribués à la phase anatase avec les plans (004), (101), (112), (200) et (211). Deux pics associés aux plans (110) et (211) de la phase rutile peuvent également être détectés. Une orientation préférentielle est à remarquer pour l'ensemble des diffractogrammes, elle correspond à l'anatase (101). Ces plans apparaissent comme les plus stables du point de vue de leur énergie de surface et se développent préférentiellement lors de la croissance des couches minces[200]. Cette famille de

Licence CC BY-NC-ND 3.0

plans est largement observée pour les dépôts de TiO_2 réalisés par CVD ou PECVD avec ou sans post traitement [34,201].

Les pics correspondant au silicium à environ 33° ne sont pas visibles pour les couches minces élaborées à 5, 8 et 10 slpm (Figure IV-11), cela peut être causé par l'épaisseur du dépôt ou par une inclinaison de l'échantillon lors de l'acquisition[202]. De plus, des dômes sont présents entre 24 et 35° sur les diffractogrammes à 5 et 17 slpm, ils sont attribués au porte-échantillon en polymère qui peut être visible suivant la taille de l'échantillon analysé.

Les diffractogrammes présentés sur la Figure IV-11 permettent d'évaluer la taille des cristallites en utilisant la formule de Debye-Scherrer (Équation IV-2).

$$d = \frac{k\lambda}{\beta cos\theta} \qquad \text{Équation IV-2}$$

où d est la taille des cristallites, λ = 1,4505 A , k = 0,9 (approximation de la forme sphérique des grains), β la largeur à mi-hauteur, θ l'angle de diffraction correspondant.

Le pic choisi pour le calcul des tailles de cristallites est celui le plus intense, correspondant à l'orientation cristalline majoritaire et appelé A (101).

Les tailles de cristallites ont été calculées pour les couches minces réalisées à une puissance micro-ondes de 420 W et pour des débits allant de 3 à 17 slpm. Les tailles obtenues sont comprises entre 40 et 55 nm et sont concordantes avec les observations MEB présentes sur la Figure IV-10.

Les proportions des phases cristallines des couches minces produites sont différentes en fonction des conditions opératoires. Les dépôts réalisés pour une puissance de 420 W sont cristallisés avec une dominance de la phase anatase. Les pics de la phase rutile apparaissent principalement pour les dépôts réalisés à 5, 8 et 10 slpm.

La proportion de chaque phase, anatase et rutile, au sein de la couche peut être calculée à l'aide de l' Équation IV-3 et de l' Équation IV-4 [203,204].

$$f_A = \frac{1}{1 + \frac{1}{K}\frac{I_R}{I_A}} \qquad \text{Équation IV-3}$$

où f_A est la fraction d'anatase, K est une constante ($K = 0,79$ si $f_A < 0,2$ et $K = 0,68$ si $f_A > 0,2$), I_R l'intensité du pic R(110) et I_A l'intensité du pic A(101).

$$f_R = 1 - f_A \qquad \text{Équation IV-4}$$

où f_R est la fraction de rutile.

La proportion de la phase rutile des couches minces déposées varie entre 0 et 30 %.

Les microstructures des 40 dépôts réalisés dans cette étude ont été observées. Le résultat de ces observations a été synthétisé sous forme d'un diagramme de microstructures (Figure IV-12) qui donne des informations sur la morphologie des films, le pourcentage de

Licence CC BY-NC-ND 3.0

rutile et l'épaisseur déposée. L'information concernant l'épaisseur est reportée selon l'axe z, elle est qualitative. Le graphique de la Figure IV-13 permettra de mieux visualiser ces variations d'épaisseur.

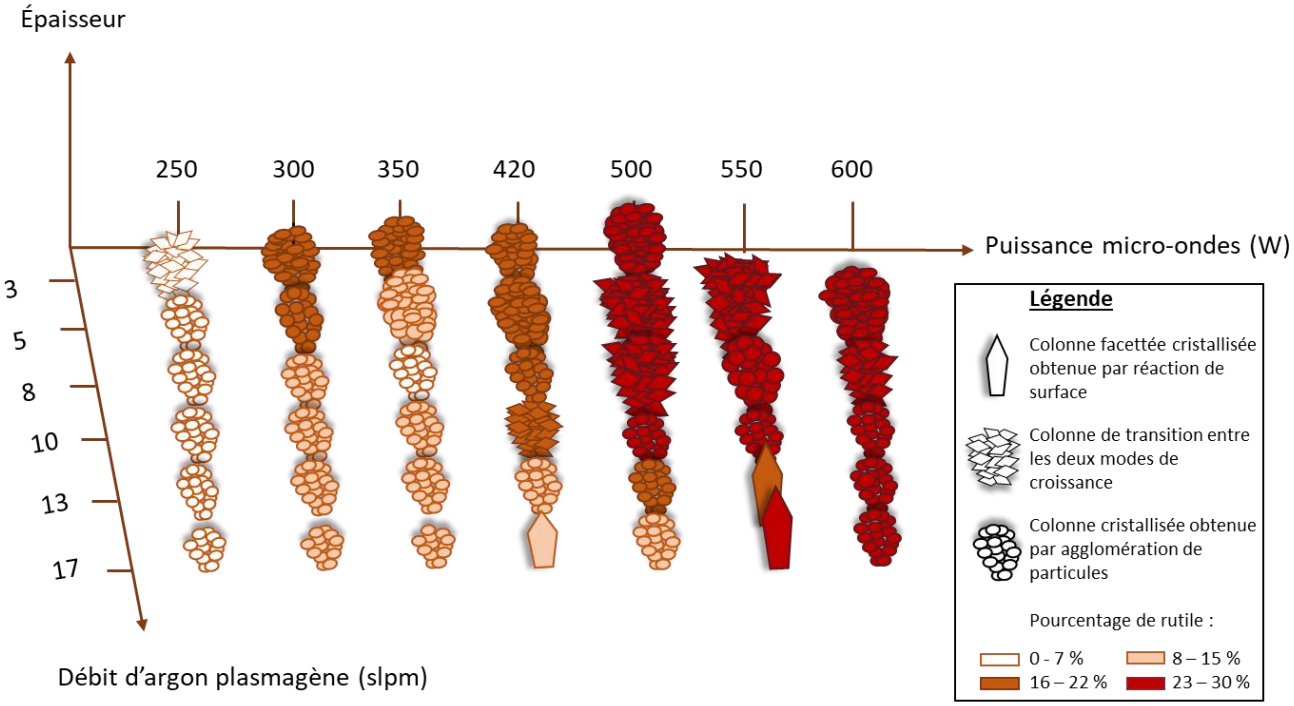


Figure IV-12 : Diagramme de microstructures des couches minces de TiO_2 déposées avec la TIA en faisant varier le débit d'argon plasmagène et la puissance micro-ondes

Au final, toutes les couches minces obtenues sont cristallisées ou faiblement cristallisées (250 W), les trois types de morphologies décrites précédemment sont observés et l'épaisseur varie entre 94 et 1025 nm. Les dépôts pour 3 slpm et des hautes puissances (550 W et 600 W) n'ont pu être réalisés en raison de l'instabilité du jet de plasma.

La morphologie majoritaire est de type « choux fleurs » obtenue par agglomération des particules de TiO_2 formées en amont du substrat, c'est-à-dire par nucléation homogène dans le jet de plasma. Pour trois combinaisons opératoires, 420 W-17slpm, 550 W-13 et 17 slpm, la morphologie de type « grains de riz » correspondant à des colonnes facettées est obtenue par réaction de surface. Quand ces deux modes de croissance coexistent avec une prédominance de la réaction de surface, alors des colonnes de transition sont formées. Les morphologies de type « grains de riz » et les colonnes de transition sont favorisées pour les puissances plus élevées. La morphologie de type « grains de riz » est obtenue pour les débits d'argon plasmagène les plus élevés qui permettent d'éviter la nucléation homogène. Cependant, il est possible de remarquer certaines anomalies dans ces évolutions qui pourraient être dues à une variation de la puissance réfléchie.

Les dépôts composés de la plus grande proportion de rutile sont ceux réalisés à bas débit de gaz plasmagène et haute puissance micro-ondes (Figure IV-12). Pour une puissance fixée, la proportion de rutile diminue lorsque le débit de gaz plasmagène augmente. Les conditions de stabilité des phases anatase et rutile ont été largement étudiées. La température de cristallisation de l'anatase est classiquement autour de 400°C. La température de transition de l'anatase vers le rutile dépend non seulement de la température et de la pression, mais aussi de la taille des grains, de la surface spécifique, du procédé d'élaboration ou encore des

Licence CC BY-NC-ND 3.0

impuretés et lacunes d'oxygène. Elle est généralement comprise entre 400 et 1200°C [205]. La variation de la proportion de la phase rutile dans les couches minces produites dans cette étude pourrait être liée à la température de surface. En effet, le débit et la puissance ont une influence sur les températures caractéristiques de la décharge et par conséquent sur l'énergie transférée au substrat. Ces paramètres peuvent également avoir une influence sur la proportion d'oxygène au sein de la décharge en modifiant l'engouffrement et la dissociation de l'air ambiant.

Les températures de surface du substrat mesurées en conditions de dépôt (Figure III-20) sont comprises entre 110°C pour 250 W-17 slpm et 320 °C pour 600 W-5 slpm. Cette évolution des températures est concordante avec les structures cristallines du diagramme (Figure IV-12) : plus la température de surface du substrat est importante et plus le pourcentage de la phase rutile augmente.

L'épaisseur des couches minces varie avec la puissance micro-onde et le débit de gaz plasmagène. Cette évolution est représentée sur la Figure IV-13.

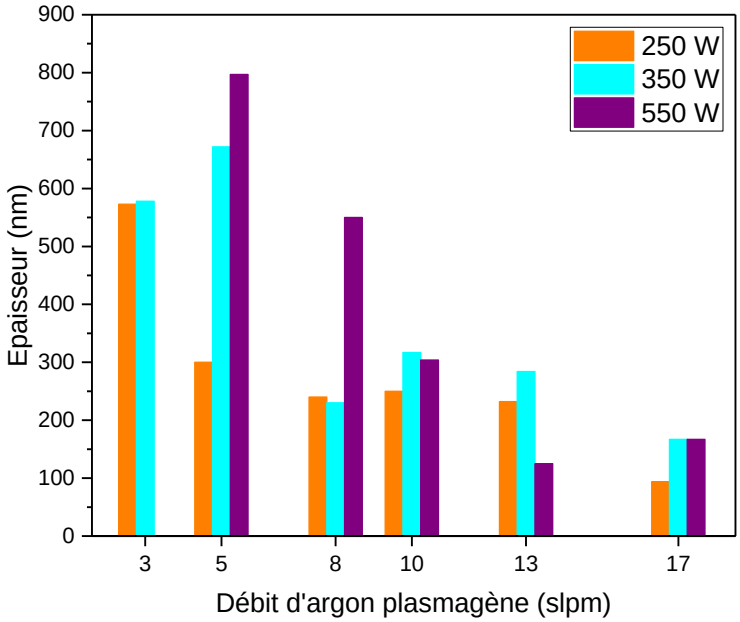


Figure IV-13 : Variation de l'épaisseur des couches minces de TiO_2 en fonction du débit d'argon plasmagène pour trois puissances : 250 W, 350 W et 550 W

Pour les bas débits, l'épaisseur des dépôts, homogène sur l'ensemble de la surface revêtue, peut atteindre 800 nm, voire 1025 nm comme pour la condition opératoire 600 W-5 slpm. À l'inverse, l'épaisseur diminue pour les hauts débits. En effet, pour 17 slpm, elle est comprise entre 94 et 200 nm selon la puissance (Figure IV-13). Cette tendance pourrait être expliquée par la proportion de TTIP rapporté au débit de gaz plasmagène. Dans cette étude, le débit d'argon plasmagène est compris entre 3 et 17 slpm et le débit de gaz porteur de TTIP est resté inchangé à 0,2 slpm donc la quantité de TTIP est plus ou moins diluée en fonction du débit de gaz plasmagène. La diminution du débit de gaz plasmagène provoque donc une augmentation de la pression partielle de TTIP, ce qui favorise la nucléation homogène et l'empilement de particules de poudre.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Globalement, l'épaisseur des couches minces augmente avec la puissance micro-ondes (Figure IV-13). Cette augmentation peut s'expliquer par une meilleure dissociation du TTIP à haute puissance et aussi un accroissement de la température de surface du substrat qui pourrait augmenter la cinétique des réactions liées à la croissance du dépôt.

IV.3.2. Sélection et caractérisation des couches minces de TiO_2 pour la photocatalyse

Des couches minces de morphologies et cristallinités différentes ont été sélectionnées afin de caractériser leur activité photocatalytique. Dans ce but, trois dépôts représentant chaque type de morphologie, « grains de riz », « grains de riz / choux fleurs » et « choux fleurs » avec des proportions de rutile différentes ont été sélectionnés. Pour compléter l'évaluation de l'influence de la cristallinité sur l'activité photocatalytique, un dépôt peu cristallisé a été choisi. Les conditions opératoires associées aux dépôts sélectionnés et leurs caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Conditions opératoires et caractéristiques des dépôts sélectionnés pour l'évaluation de l'activité photocatalytique.

	Conditions opératoires	Morphologie	Épaisseur (nm)
(a)	250 W-13 slpm	Choux fleurs	320
(b)	420 W-10 slpm	Grains de riz / choux fleurs	328
(c)	420 W-17 slpm	Grains de riz	200
(d)	500 W-8 slpm	Grains de riz / choux fleurs	750

Ces dépôts ont également des épaisseurs différentes. Les images MEG-FEG correspondant à ces couches minces sont présentées sur la Figure IV-14. Les trois types de morphologies observées lors de l'étude paramétrique, grains de riz (c), choux fleurs (a) et transition grains de riz / choux fleurs (b) et (d) sont représentées.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

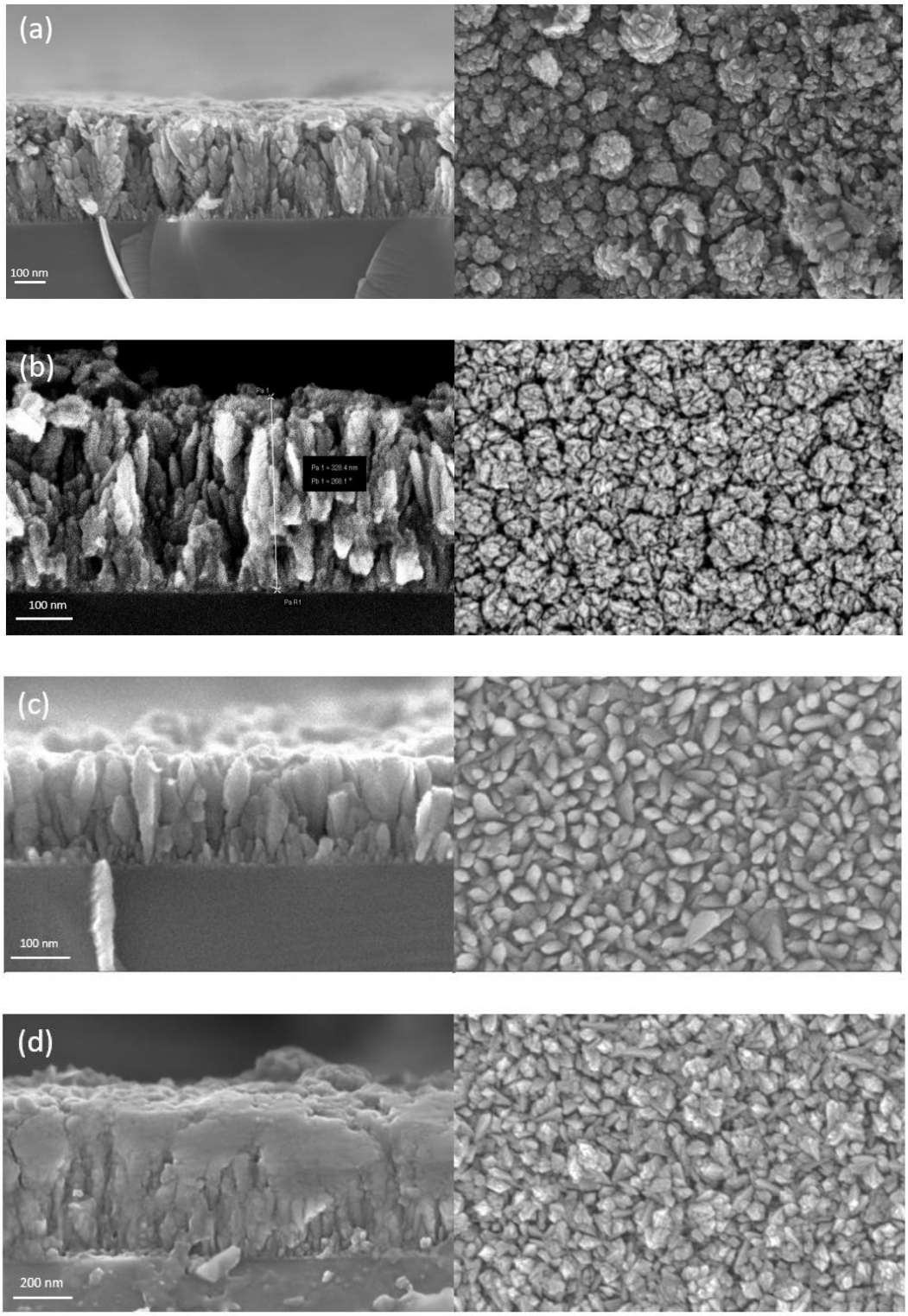


Figure IV-14 : Images MEB des dépôts réalisés pour différentes conditions : (a) 250 W-13 slpm, (b) 420 W-10 slpm, (c) 420 W-17 slpm et (d) 500 W-8 slpm.

Pour rappel, selon la littérature, l'épaisseur optimale d'une couche mince de TiO_2 pour la photocatalyse est aux alentours de 300 nm. Deux des dépôts sélectionnés ont une épaisseur d'environ 300 nm, les deux autres réalisés respectivement à bas et haut débit de gaz plasmagène ont respectivement des épaisseurs de 480 et 200 nm.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Les diffractogrammes de ces couches minces sont présentés sur la Figure IV-15.

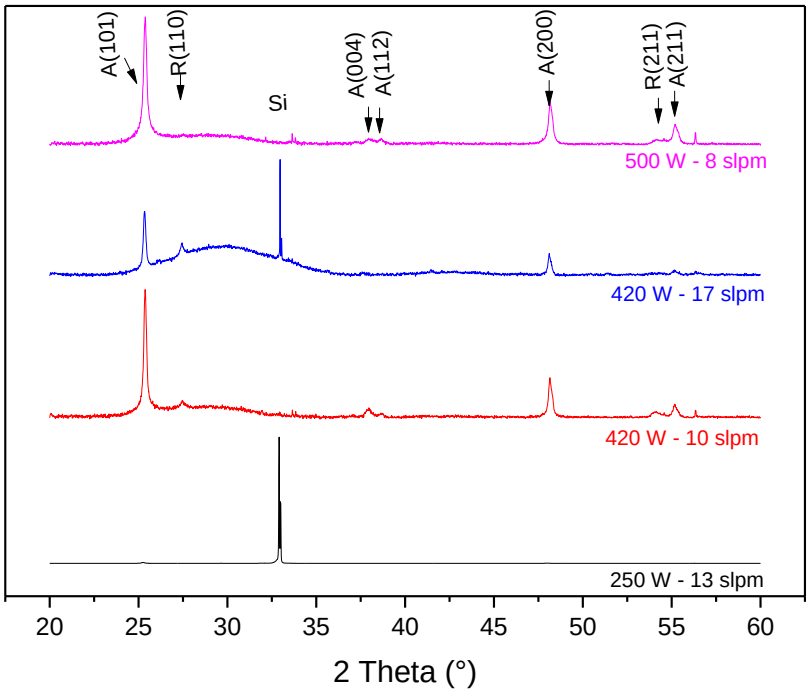


Figure IV-15 : Diffractogrammes des dépôts de TiO_2 sélectionnés.

Les pics caractéristiques de l'anatase et du rutile sont identifiés avec leurs familles de plans. La couche mince déposée à 250 W et 13 slpm ne présente que deux pics de faible intensité A(101) et A(200), elle est donc peu cristallisée. Les diffractogrammes des autres conditions présentent les mêmes familles de plans d'anatase et de rutile, mais l'intensité des pics de diffraction varie avec les conditions opératoires. Les pics R(110) et R(211) sont plus intenses pour la couche mince réalisée à 420 W-10 slpm que pour celle à 420 W-17 slpm du fait de la diminution du débit. Comme vu précédemment, cette augmentation pourrait être liée à la température de la surface de l'échantillon lors du dépôt puisque, pour une même puissance, la température augmente lorsque le débit diminue.

Les proportions des phases d'anatase et de rutile pour les dépôts sélectionnés sont répertoriées dans le Tableau IV-5. La proportion de rutile est comprise entre 0 et 23 %.

Tableau IV-5 : Proportions des phases anatase et rutile dans les dépôts

Dépôts	**f_A (%)**	**f_R (%)**
500 W-8 slpm	77	23
420 W-10 slpm	82	18
420 W-17 slpm	86	14
250 W-13 slpm	100	0

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Afin de mieux comprendre pourquoi différentes structures sont obtenues, les densités relatives de N*, O* et Ti* ont été calculées (Figure IV-16). Les mesures ont été réalisées de 5 à 9 mm au-dessus de la buse en raison de la présence d'un substrat à 10 mm. Les raies utilisées pour la détermination des densités relatives de N*, O* et Ti* par rapport à l'Ar sont respectivement 744,23 nm, 777,19 nm, 500 nm et 750,4 nm.

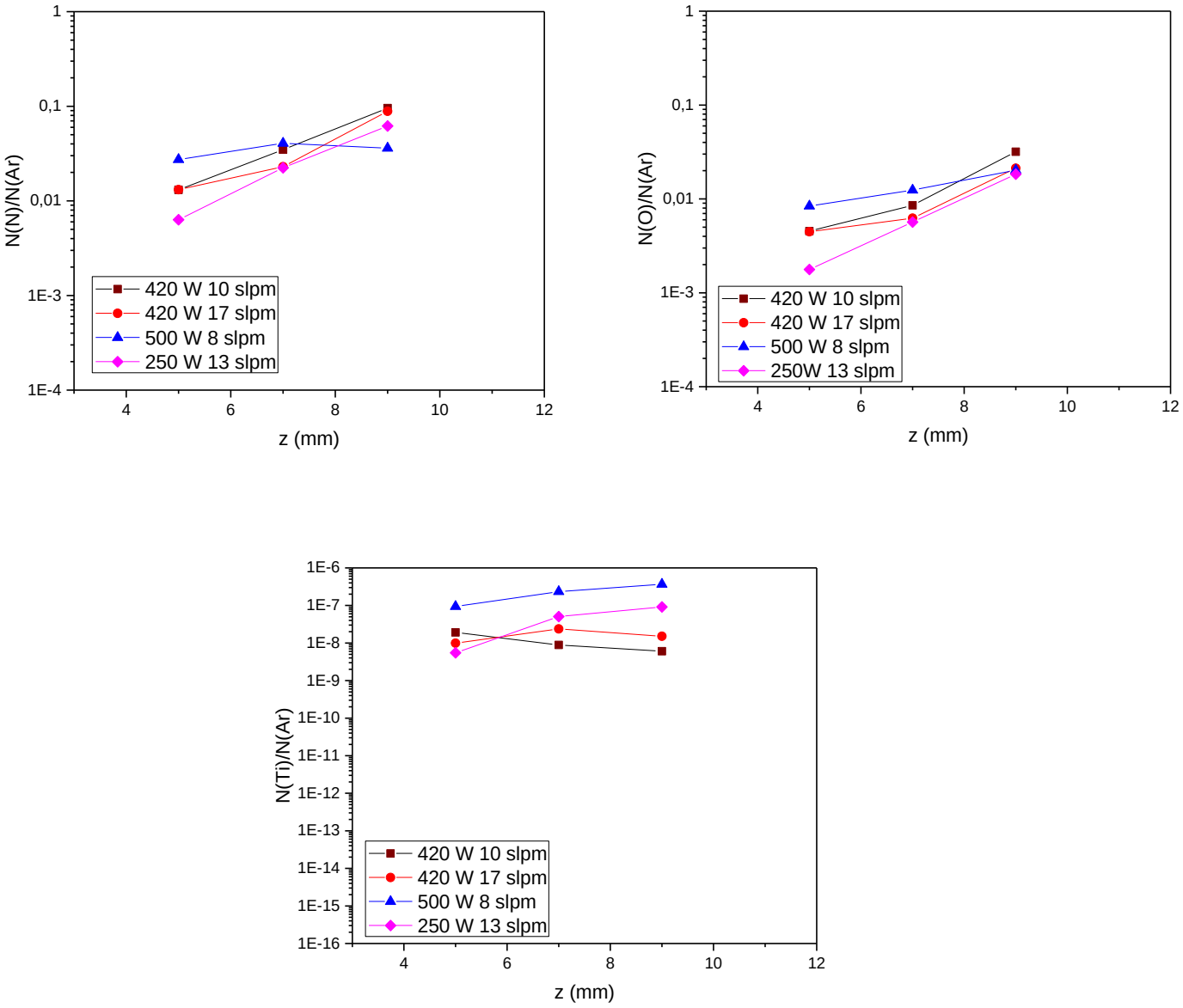


Figure IV-16 : Densités relatives des espèces N*, O* et Ti* pour les conditions opératoires sélectionnées

L'évolution de la densité relative de l'azote atomique N* et de l'oxygène atomique O*, le long du jet, ainsi que l'ordre de grandeur des densités sont similaires quelle que soit la condition de dépôt. Les densités d'azote et d'oxygène atomique augmentent le long de la décharge, preuve de la bonne dissociation du dioxygène et du diazote provenant de l'air. Les densités relatives de Ti* sont similaires pour les conditions opératoires à 420 W et à 250 W, elles augmentent progressivement le long du jet avec des valeurs aux alentours de 10^{-8}. A 500 W, la densité relative de Ti* augmente le long du jet jusqu'à atteindre des valeurs comprises

Licence CC BY-NC-ND 3.0

entre 10^{-7} et 10^{-6}. Il semblerait que la décomposition du TTIP soit plus efficace à haute puissance, ce qui peut être dû aux effets de collisions électroniques mais aussi à un effet thermique. Les densités d'espèces obtenues sont concordantes aux résultats des travaux de thèse précédents [8,9] obtenus sans substrat dans l'axe de la décharge. Le substrat ne semble donc pas avoir d'effet sur les densités d'espèces de N*, O* et Ti* présentes dans la décharge pour ces conditions.

L'augmentation de la densité relative du titane le long du jet montre qu'il ne réagit pas avec l'oxygène présent en grande quantité dans la décharge pour former des nanoparticules de TiO_2. De plus, le TiO moléculaire n'a jamais été identifié dans cette décharge. Un phénomène de nucléation homogène en vol se traduit par une diminution de la densité relative de Ti le long du jet. Si la densité d'espèce est constante le long du jet, cela n'exclut pas qu'il puisse y avoir un peu de nucléation homogène. De plus, des dépôts de type « choux fleurs », caractéristique de la nucléation homogène, ont été réalisés pour la condition 250 W – 13 slpm.

La présence du substrat pourrait forcer la recombinaison des espèces de l'oxygène et de l'azote. Ces réactions exothermiques pourraient permettre la cristallisation des couches minces de TiO_2. Pour 500 W-8 slpm, la densité d'azote est plus faible à 9 mm mais la température de surface est plus élevée (Figure III-20) donc la cristallisation peut être due aux recombinaisons exothermiques et à un effet thermique du plasma.

Ces dépôts ont été sélectionnés en raison de leurs différentes morphologies, épaisseurs, cristallinités et composition en anatase et rutile. La couche mince déposée à 250 W et 13 slpm étant peu cristalline, peut servir de référence afin d'évaluer le rôle de la cristallinité pour la photocatalyse.

IV.3.3. Évaluation de l'activité photocatalytique des couches minces de TiO_2

L'activité photocatalytique des couches minces de TiO_2 déposées avec la TIA a été évaluée grâce à la photo-dégradation de l'acide stéarique, une molécule organique à longue chaine carbonée servant de polluant. La dégradation de cette molécule a été suivie au cours du temps comme décrit dans le Chapitre II. Pour cela, les échantillons sont soumis aux radiations d'une lampe UV.

Les spectres FTIR permettant d'observer les bandes de stretching de C-H entre 2800 et 3000 cm^{-1} ont été enregistrés toutes les 20 minutes d'irradiation UV et jusqu'à 100 minutes d'exposition (Figure IV-17). Plus l'intensité de ces bandes est faible, plus la dégradation de l'acide stéarique est averée.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

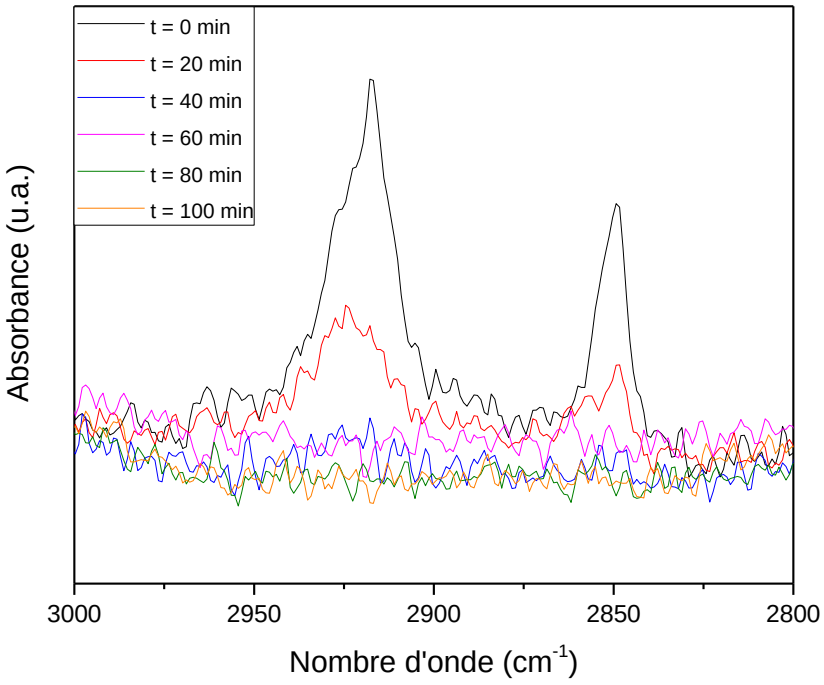


Figure IV-17 : Spectres FTIR des bandes C-H de l'acide stéarique sur couche mince de TiO_2 (420 W - 17 slpm) à la suite d'irradiation UV

A t = 0 min, l'acide stéarique n'a pas été dégradé par la lumière UV donc l'absorbance est maximale. Ensuite, la diminution de l'absorbance des bandes C-H caractéristiques de l'acide stéarique est progressive jusqu'à 20 minutes. Après 40 minutes d'irradiation, les bandes de C-H ne sont plus observables, il semblerait que l'acide stéarique ait été complétement dégradé.

Les rendements photocatalytiques ont été calculés selon l'Équation IV-5 :

$$R(\%) = \left(1 - \frac{A}{A_0}\right).100 \qquad \text{Équation IV-5}$$

Où A est l'intégration des bandes C-H à l'instant t, A_0 l'intégration des bandes de C-H avant irradiation et R le pourcentage de dégradation de l'acide stéarique sur l'échantillon.

La Figure IV-18 représente le pourcentage de dégradation de l'acide stéarique sous UV à la surface des couches minces de TiO_2 sélectionnées et du substrat de silicium non revêtu en fonction du temps. L'activité photocatalytique du substrat, le wafer de silicium, a été mesurée pour prouver que l'activité photocatalytique est due au TiO_2.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

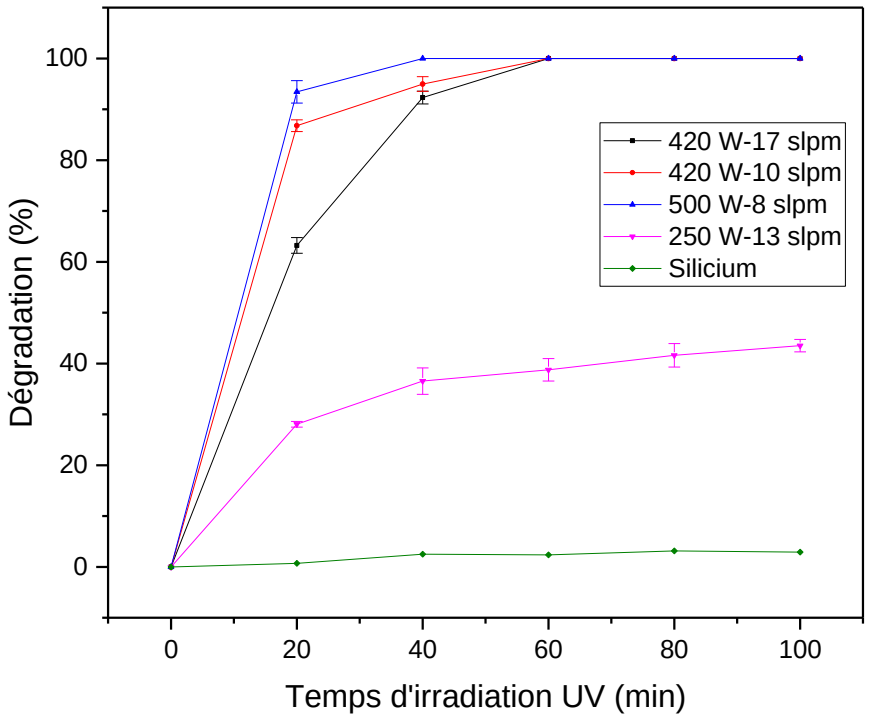


Figure IV-18 : Pourcentages de photo-dégradation de l'acide stéarique sous UV à la surface des couches minces de TiO_2 et du substrat de silicium

Les résultats présents sur la Figure IV-18 sont des moyennes de 3 essais sur différents échantillons. Le pourcentage de dégradation de l'acide stéarique sur le substrat de silicium est très faible, environ 3 %, le silicium n'a pas d'activité photocatalytique. De plus, l'absorbance des bandes C-H entre 2800 et 3000 cm^{-1} évolue très peu au cours du temps. Le gap énergétique du silicium, équivalent à 1,1 eV, est trop faible pour absorber les longueurs d'ondes émises par la lampe UV utilisée. Les valeurs mesurées sont associées à l'incertitude de la technique.

La dégradation du dépôt 250W-13 slpm est plus lente que pour les autres couches minces. En effet, le pourcentage de dégradation maximum obtenu est de 43 % en 100 minutes. Ce dépôt est très peu cristallisé comme vu sur la Figure IV-15, ce qui peut influencer l'efficacité de l'activité photocatalytique.

La dégradation de l'acide stéarique sur les 3 autres dépôts sélectionnés est très rapide. Une dégradation de 100 % est obtenue en 40 minutes pour la condition 500 W-8 slpm, et en 60 minutes pour les conditions 420 W-10 slpm et 420 W-17 slpm. La morphologie et la cristallinité des couches peuvent influencer la dégradation de l'acide stéarique. L'activité photocatalytique des couches minces réalisées avec la TIA augmente avec le pourcentage de rutile. Le dépôt réalisé à 500 W-8 slpm est composé à 23 % de rutile et possède l'activité photocatalytique la plus importante. Ce résultat est en accord avec la littérature puisqu'il est généralement admis que la composition idéale pour la photocatalyse est un mélange anatase rutile avec un ratio 80/20 comme la poudre Degussa P25 ®, servant de référence dans le domaine. Il faut cependant noter que les dépôts sélectionnés ont des épaisseurs qui ne sont pas toutes identiques, ce facteur peut avoir une influence sur les propriétés photocatalytiques.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Néanmoins, les couches minces réalisées à 250 W-13 slpm et 420 W-10 slpm ont des épaisseurs similaires et présentent des vitesses de dégradation de l'acide stéarique différentes. Donc d'autres paramètres comme la morphologie et la cristallinité contribuent à l'optimisation des propriétés photocatalytiques.

Il est difficile d'obtenir des dépôts de différentes morphologies en conservant le ratio anatase/rutile constant donc l'influence de la morphologie sur l'activité photocatalytique est difficile à évaluer. La surface spécifique des échantillons peut également jouer un rôle sur l'activité photocatalytique, en effet plus la surface spécifique augmente plus l'activité photocatalytique devrait augmenter.

Les tailles des cristallites des dépôts sélectionnés dans cette partie ont été calculées selon la formule de Debye-Scherrer utilisée précédemment. Les tailles de cristallites calculées et les conditions opératoires choisies pour l'élaboration des couches minces sont répertoriées dans le Tableau IV-6.

Tableau IV-6 : Récapitulatif de la taille des cristallites et des conditions opératoires des dépôts sélectionnés

Conditions opératoires	Tailles des cristallites (nm)
500 W-8 slpm	41
420 W-17 slpm	50
420 W-10 slpm	55

Les tailles des cristallites sont comprises entre 41 et 55 nm. La taille moyenne des cristallites du dépôt réalisé à 250 W-13 slpm n'a pas pu être calculée à cause de la faible intensité du pic A(101) (Figure IV-15). Il semblerait que plus la taille des cristallites diminue, plus l'activité photocatalytique du dépôt associé augmente. En effet, le dépôt le plus actif est celui réalisé à 500 W-8 slpm (Figure IV-18) et la taille moyenne des cristallites de cette couche mince est de 41 nm. La diminution de la taille des cristallites pourrait augmenter la surface spécifique et donc augmenter l'activité photocatalytique des couches minces.

IV.3.4. Bilan

Dans cette partie, des couches minces de TiO_2 ont été élaborées selon une étude paramétrique, en faisant varier le débit d'argon plasmagène et la puissance micro-onde. Les microstructures des couches minces obtenues ont été caractérisées. L'ensemble des dépôts obtenus est cristallisé sous la forme anatase. Cependant la phase rutile peut également être présente dans une proportion allant de 0 à 30 %. La proportion de rutile est plus importante lorsque la puissance augmente et le débit diminue, ce qui pourrait correspondre à l'augmentation de la température de substrat. Trois types de morphologie ont pu être obtenues, une de type « choux fleurs », une de type « grains de riz » et un mode hybride entre ces deux morphologies. La morphologie majoritairement obtenue dans ce travail est de type « choux fleurs » résultant d'une agglomération de particules. Ces caractérisations ont également permis de déterminer l'épaisseur des couches minces, cette dernière est comprise entre 94 et 1025 nm. Ensuite, l'activité photocatalytique des couches minces sélectionnées pour leurs morphologies ou leurs caractères cristallins, a été évaluée. Le pourcentage de

Licence CC BY-NC-ND 3.0

dégradation est de 43 % pour le dépôt très peu cristallisé. Pour deux autres dépôts, le pourcentage de dégradation est de 100 % en 60 minutes. Le dépôt avec la plus grande proportion de rutile et une morphologie « grains de riz / choux fleurs » présente quant à lui une dégradation de 100 % en 40 minutes. Les essais de photocatalyse ont permis de déterminer le dépôt possédant la meilleure activité. Il servira pour les essais de désinfection. Afin de compléter ces essais, il serait nécessaire de réaliser des dépôts d'épaisseur identique afin de s'affranchir d'une éventuelle influence de l'épaisseur de pénétration de l'acide stéarique au sein de la couche.

IV.4. Inactivation bactérienne sur couches minces de TiO_2

Des matériaux photocatalytiques peuvent être utilisés pour l'inactivation bactérienne après exposition aux UV. Dans cette étude, le dépôt de TiO_2, qui présente la plus grande activité photocatalytique, réalisé à 500 W-8 slpm, a été utilisé en vue de coupler cette activité photocatalytique qui serait induite par les UV du plasma. La suspension bactérienne a été disposée sur le film de TiO_2 déposé sur silicium et le taux d'abattement a été déterminé après traitement plasma. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-19.

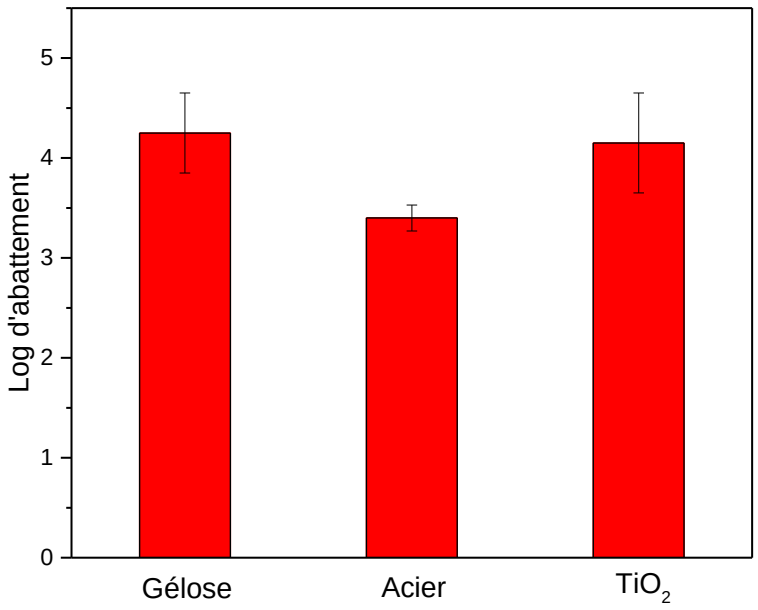


Figure IV-19 : Évolution du log d'abattement en fonction du substrat

Les étapes de récupération ont été identiques à celles appliquées pour le substrat d'acier, un taux d'abattement de 4,15 Log sur la couche mince de TiO_2 a été atteint. Cette valeur est du même ordre de grandeur que sur la gélose. L'écart-type sur la mesure a été calculé à partir des 5 échantillons réalisés, il montre la bonne répétabilité de la méthode de récupération et de l'exposition au plasma. Le taux d'abattement des essais sur substrats d'acier et TiO_2 peuvent être comparés puisque la méthode de préparation des échantillons est identique. Le taux d'abattement est supérieur sur le substrat de TiO_2 par rapport au substrat d'acier, donc l'activité photocatalytique joue un rôle non négligeable dans ce processus d'inactivation. Grâce au TiO_2, la désinfection a pu être atteinte puisque le taux d'abattement est supérieur à 4 Log.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Les contaminants des couches supérieures pourraient être inactivés grâce aux espèces réactives et aux UV du plasma. Ensuite, lorsque l'épaisseur de contaminants a diminuée, les UV du plasma pourraient atteindre la couche mince de TiO_2 pour activer ses propriétés photocatalytiques. La réaction du TiO_2 avec les UV provoque une formation de radicaux libres ($OH^{\cdot}$, $O_2^{\cdot -}$) qui peuvent réagir avec les contaminants. La synergie plasma-photocatalyse pourrait alors se produire : les contaminants en contact avec TiO_2 sont éliminés par les radicaux libres et conjointement les contaminants des couches supérieurs sont inactivés par le plasma (Figure IV-20).

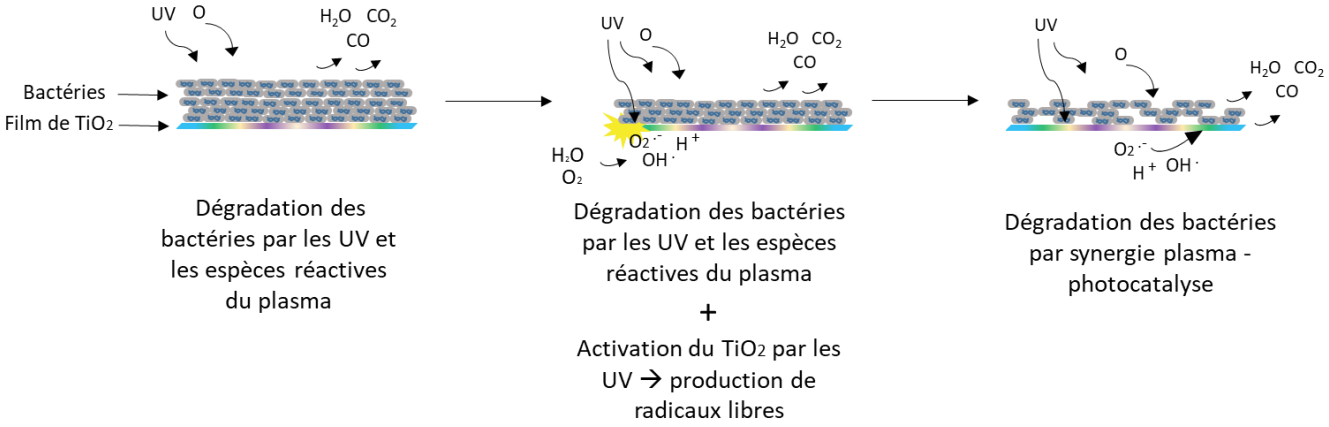


Figure IV-20 : Schéma des étapes d'inactivation par synergie plasma photocatalyse

Il faut noter que les substrats d'acier et de TiO_2 utilisés n'avaient pas la même surface. En effet, les dépôts de TiO_2 ont une surface prédéfinie suivant le programme de mise en mouvement. La surface du disque d'acier était d'environ 19 cm² alors que celle du TiO_2 est d'environ 1,5 cm². Le volume de solution bactérienne déposée sur le disque d'acier était de 50 µL et celui sur la couche mince de TiO_2 était de 10 µL. Si la proportion entre les deux substrats avait été respectée, le volume de solution bactérienne sur la couche mince aurait dû être d'environ 3,8 µL. Ce volume n'était pas suffisant pour être en mesure de déterminer un taux d'abattement très important, c'est pourquoi un volume de 10 µL a été déposé. C'est le maximum possible sur une surface de 1,5 cm². Néanmoins en déposant 10 µL sur une petite surface, un grand nombre de couches d'UFC s'est formé. Le processus de désinfection a donc pu être ralenti en raison de ce nombre de couches important. En effet, les espèces réactives et les UV du plasma pourraient ne pas avoir eu assez de temps pour jouer leur rôle d'érosion et enlever les couches une à une. Au vu de ces premiers résultats, il semblerait que l'activité photocatalytique du TiO_2 et le plasma aient un rôle conjoint dans la désinfection. Cependant, des ajustements concernant la quantité de bactéries à déposer restent à faire pour optimiser l'efficacité du traitement.

IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre, la TIA a été utilisée pour des applications d'inactivation bactérienne et de réalisation de couches minces de TiO_2. Ces dernières ont été optimisées pour leur activité

Licence CC BY-NC-ND 3.0

photocatalytique. Selon la littérature, pour une activité optimale, l'épaisseur doit être d'environ 300 nm et la couche mince doit être cristallisée avec une proportion de phase rutile de 20 %.

Dans un premier temps, des essais préliminaires pour valider la capacité de la TIA pour des applications antibactériennes a été étudiée. Pour cela, la mise en évidence d'espèces réactives, issues du plasma, capables de causer des dommages aux contaminants a été réalisée. L'air s'engouffre et se dissocie dans la décharge même pour de faibles débits de gaz plasmagène et puissances micro-ondes, ce qui permet de créer des espèces réactives. Une vingtaine de conditions de traitement pour lesquelles la température de substrat est inférieure à 45 °C ont été obtenues, ce qui a permis d'évaluer l'influence des paramètres opératoires sur le diamètre d'inactivation pour des substrats statiques devant le plasma. Le temps d'exposition est le paramètre le plus influent sur le diamètre de décontamination comparé à la puissance micro-ondes, au débit de gaz plasmagène et à la distance buse substrat. L'augmentation du temps de traitement provoque une accumulation d'espèces réactives générées par le plasma et permet une diffusion de celles-ci sur une zone plus étendue, donc une plus grande zone peut être traitée.

Afin de traiter toute la surface de la boite de Pétri, cette dernière a été mise en mouvement en vis-à-vis du plasma. Ce traitement a permis de calculer un taux d'abattement d'UFC en fonction du nombre de passages en vis-à-vis du plasma. En optimisant les traitements, un taux de 4,2 Log sur gélose et 3,4 Log sur acier par exposition aux espèces et aux UV ont été obtenus. Lorsque les UV agissent seuls, le taux d'abattement maximum est seulement de 1,4 Log. Ces résultats montrent l'action conjointe des espèces réactives et des UV, cependant les espèces réactives sont primordiales pour atteindre le seuil de désinfection fixé à 4 Log.

Dans un second temps, la TIA a été utilisée pour réaliser des couches minces de TiO_2. Une étude paramétrique complémentaire à celle des travaux de thèse précédents a été réalisée afin d'obtenir des couches minces correspondant aux spécifications de la littérature. Des couches minces avec différentes microstructures ont pu être obtenues. Le pourcentage de la phase rutile varie entre 0 et 30 %, et des morphologies de types « choux fleurs », « grains de riz » et « grains de riz / choux fleurs » ont été observées. Selon la littérature, pour avoir une bonne activité photocatalytique la couche mince de TiO_2 doit être cristallisée et présenter une certaine proportion de rutile. La valeur de cette proportion est controversée, néanmoins, la plus reconnue est celle composée de 80 % anatase et 20 % rutile. Parmi tous les dépôts réalisées, 4 ont été sélectionnés pour évaluer leur activité photocatalytique. Cette dernière a été évaluée grâce à la photo-dégradation de l'acide stéarique, et à l'évolution de l'aire des bandes de stretching de C-H entre 2800 et 3000 cm^{-1} au cours du temps. Grâce à ces mesures, la dégradation de l'acide stéarique en fonction du temps a été définie. Les dépôts de TiO_2 sélectionnés sont tous photocatalytiques, cependant la cristallisation du film augmente largement cette activité. La présence d'un dépôt amorphe aurait pu confirmer l'absence d'activité photocatalytique lorsque la couche mince n'est pas cristallisée.

Le dépôt ayant la plus grande activité photocatalytique a été déposé à 500 W et 8 slpm, et a permis de dégrader 100 % de l'acide stéarique en 40 minutes, ce qui correspond à de très bonnes propriétés photocatalytiques. En effet, d'autres auteurs ont évalué l'efficacité des couches minces de TiO_2 réalisées par PECVD et ne parviennent pas à obtenir une dégradation complète de l'acide stéarique en plus de 100 minutes [141,151]. Cependant ces résultats dépendent fortement de la quantité d'acide stéarique et de la façon dont elle a été déposée.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Dans notre cas, la cinétique de dégradation étant très rapide, les mesures des aires des bandes de C-H auraient pu être rapprochées pour plus de précision.

Pour finir, ces deux parties ont été utilisées pour mettre en synergie les effets de plasma et de la photocatalyse sur l'inactivation bactérienne. Le dépôt de TiO_2 sélectionné a été utilisé comme substrat pour étaler les UFC puis être exposé au plasma. Ceci a permis d'obtenir un taux d'abattement de 4,15 Log, ce qui est supérieur à celui déterminé sur un substrat d'acier. Ces résultats montrent une action conjointe de la photocatalyse et du plasma dans le processus de désinfection.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Conclusion générale

Ces travaux de thèse avaient pour objectif d'utiliser la Torche à Injection Axiale (TIA) pour inactiver des micro-organismes grâce aux espèces réactives et aux UV du plasma. Des couches minces de TiO_2 photocatalytiques, élaborées par PECVD avec la TIA, pour leurs propriétés photocatalytiques ont été utilisées pour améliorer ce procédé d'inactivation.

La synthèse bibliographique présentée dans le Chapitre I a permis d'identifier les agents actifs d'un plasma intervenant dans l'inactivation bactérienne et de discuter du rôle de ces espèces réactives et des UV. L'efficacité du traitement est dépendante des conditions opératoires, notamment du temps de traitement et de la nature du gaz plasmagène qui semblent être les paramètres les plus influents. Concernant les dépôts de TiO_2, les microstructures favorisant l'activité photocatalytique des couches minces ont été déterminées. Pour cela, la couche mince doit être cristallisée sous forme d'anatase ou d'un mélange anatase/rutile avec un ratio de 80/20. De plus, sa surface spécifique doit être maximisée afin de favoriser le contact entre les polluants et le TiO_2. Pour compléter ce travail, les travaux réalisés sur la décharge de la TIA ont été synthétisés en portant une attention particulière aux températures caractéristiques comme la température d'excitation comprise entre 3000 et 10 000 K et la température du gaz variant sur l'intervalle 1000-6000 K. Les résultats obtenus concernant l'influence de l'ajout d'un précurseur dans cette décharge hors-ETL ont également été rapportés, en particulier, les espèces présentes et les températures caractéristiques.

Dans le Chapitre II, les techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces de TiO_2, ainsi que les techniques de caractérisation de la décharge, ont été décrites. De plus, les protocoles bactériologiques mis en place pour la réalisation des échantillons et des témoins permettant de s'assurer de la véracité et de la reproductibilité des résultats ont été détaillés.

Dans le Chapitre III, une analyse globale du plasma d'argon par spectroscopie d'émission optique a été réalisée afin de caractériser les espèces en présence et d'évaluer les températures caractéristiques. Dans le but d'être plus représentatif des conditions d'application, la décharge a été étudiée en présence d'un substrat en vis-à-vis pour différentes distances et natures de substrat. Les résultats obtenus montrent une décharge très énergétique avec des températures de gaz, calculées à partir du premier système négatif de N_2^+, comprises entre 3000 et 3500 K et des températures d'excitation, déterminées par tracé de Boltzmann, allant de 7000 à 9500 K. Le substrat dans l'axe de la décharge a une influence lorsqu'il est placé proche de la buse, à environ 10 mm, ainsi les températures peuvent être augmentées d'environ 1000 K suivant les conditions opératoires. En revanche, l'influence de la nature du substrat est plus difficile à comprendre, seul le substrat en silicium qui possède la plus grande diffusivité thermique semble modifier les caractéristiques de la décharge. Ces modifications des températures caractéristiques de la décharge pourraient être dues à un confinement thermique ou une modification du couplage électromagnétique. Concernant les températures de gaz, d'autres bandes moléculaires comme celle de N_2 située à environ 365

Licence CC BY-NC-ND 3.0

nm ou le spectre entier (340 à 394 nm) ont été testées. Les températures du gaz obtenues avec le spectre entier ou la bande moléculaires du premier système négatif de N_2^+, comprises entre 3000 et 3500 K, sont systématiquement plus élevées qu'en utilisant le spectre tronqué sur N_2 qui permet d'obtenir des températures de gaz comprises entre 2000 et 2800 K suivant la distance le long du jet. L'ajout du précurseur TTIP dans la décharge a été étudié pour mieux comprendre les phénomènes se produisant au sein du plasma dans le cas du dépôt de couches minces de TiO_2. Il a été montré que cet ajout de précurseur, même en très petite quantité, a une influence sur la température d'excitation puisqu'elle est globalement plus basse. L'introduction de TTIP complexifie très fortement la décharge empêchant la détermination des températures de gaz en utilisant le premier système négatif de N_2^+. C'est la superposition du système CN violet et de la molécule CH issus de la décomposition du TTIP au premier système négatif de N_2^+ qui rend le spectre expérimental trop complexe pour déterminer ces températures. Le nombre de Reynolds a été calculé à partir des températures de gaz déterminées avec les différents spectres moléculaires. Quelle que soit la température du gaz utilisée, les nombres de Reynolds sont compris entre 2000 et 4000, ce qui signifie que, comme constaté expérimentalement, le jet est non laminaire et que le fluide subit une transition vers le régime turbulent donc que la turbulence n'est pas parfaitement développée. Par conséquent, l'air ambiant peut être entrainé dans la décharge d'argon en accord avec les observations par spectroscopie d'émission optique qui ont permis d'identifier les espèces caractéristiques de la dissociation de l'air (O*, N*, N_2, N_2^+).

En parallèle, la température du substrat exposé au plasma a été étudiée pour les conditions de désinfection et de dépôt. La température a été mesurée avec une sonde Pt100 et des bandelettes indicatrices de température. La température a également été estimée numériquement à partir de mesures de flux thermique issus des travaux d'une thèse précédente (Y. Gazal). Les résultats obtenus sont concordants et, ils permettent d'une part de s'assurer de l'inactivation non thermique (T<45°C) des micro-organismes et d'autre part de mieux comprendre la cristallisation des couches minces de TiO_2. Pour les conditions de dépôt, les températures mesurées sont comprises entre 110 et 320 °C. Une approche analytique a permis de valider la température de surface du substrat, le diamètre d'impact du jet et la densité de flux à partir des valeurs de température du gaz à partir de la tête de bande N_2^+ et du spectre tronqué sur N_2. Les densités de flux thermique déterminées avec les températures du gaz issues du spectre tronqué sont néanmoins plus concordantes avec les densités de flux mesurées par Y.Gazal, ce qui tend à prouver que les températures de gaz mesurées par cette méthode sont plus fiables.

Le Chapitre IV a été dédié aux applications antibactériennes et d'élaboration de couches minces de TiO_2. Dans un premier temps, des études préliminaires ont permis de vérifier la présence d'espèces réactives de l'azote et de l'oxygène issues de la décharge grâce à l'engouffrement de l'air dans l'argon et parvenant à la surface du substrat. De plus, elles ont permis de déterminer les conditions opératoires pour lesquelles la température de substrat est inférieure à 45 °C pour ne pas inactiver thermiquement les micro-organismes. Les premiers essais d'inactivation ont été réalisés sur un substrat statique en vis-à-vis du plasma. Ces essais ont permis d'évaluer l'influence des paramètres opératoires (débit de gaz plasmagène, puissance micro-ondes et temps d'exposition) sur la surface décontaminée et de sélectionner la combinaison optimale de paramètres pour la suite des essais : une puissance micro-ondes

Licence CC BY-NC-ND 3.0

de 200 W, un débit d'argon plasmagène de 7 slpm et une distance buse-substrat de 30 mm. Dans l'objectif de traiter de plus grandes surfaces et d'être en mesure de calculer des taux d'abattement, le substrat (boîte de Pétri) a été mis en mouvement en vis-à-vis du plasma. Cette méthode a permis d'obtenir jusqu'à 4,2 Log d'abattement pour un traitement avec les UV et les espèces réactives produits par le plasma et 1,4 Log pour les UV seuls. Ces résultats montrent que les UV permettent l'inactivation des contaminants, cependant l'action conjointe des espèces réactives permet d'atteindre un stade de désinfection. Les UV contribueraient à inactiver la première couche de contaminants en causant des dommages à l'ADN et les espèces actives du plasma engendreraient un phénomène de gravure pour que les UV puissent atteindre les couches de contaminants suivantes.

En parallèle, avec le même dispositif, des couches minces de TiO_2 ont été élaborées par PECVD selon une étude paramétrique complémentaire aux travaux de thèse précédents. La distance buse-substrat a été conservée à 10 mm afin de limiter le temps de séjour des espèces dans le plasma et donc limiter la production de nanoparticules de TiO_2 et favoriser l'obtention de films cristallisés. Le débit de gaz plasmagène et la puissance micro-ondes ont été variés. La caractérisation des couches minces a permis de mettre en évidence trois types de croissance et donc de microstructures : (i) croissance par réaction de surface qui permet de créer des colonnes facettées, (ii) croissance par agglomération de particules à la surface pour l'obtention d'une morphologie de type « choux-fleurs », (iii) des colonnes « grains de riz / choux-fleurs » ont été obtenues par transition entre les deux modes de croissance. La proportion des phases anatase/rutile diffère en fonction des paramètres opératoires. Le pourcentage de la phase rutile évolue entre 0 et 30 %. Les couches minces possédant la plus grande proportion de rutile sont celles réalisées à haute puissance. Ces résultats peuvent être corrélés aux mesures de températures réalisées dans le Chapitre III. En effet, la fraction de la phase rutile augmente avec la température de surface du substrat. Pour compléter les caractérisations de microstructure, l'activité photocatalytique de quelques couches minces a été évaluée. Les couches minces sélectionnées présentent de très bonnes propriétés photocatalytiques, un pourcentage de dégradation de 100 % de l'acide stéarique utilisé comme polluant peut être atteint en 40 minutes. Les paramètres opératoires sélectionnés pour optimiser l'activité photocatalytique sont les suivants : une vitesse de déplacement de 1 mm/s, une distance buse-substrat de 10 mm, une puissance micro-ondes de 500 W, un débit d'argon plasmagène de 8 slpm et un débit d'argon porteur de TTIP de 0,2 slpm.

Les couches minces ainsi optimisées ont ensuite servi de substrat pour favoriser la désinfection en couplant l'action du plasma aux propriétés photocatalytiques du TiO_2 qui ont été activées par les UV du plasma. Dans ces conditions, un taux d'abattement de 4,15 Log a été obtenu. Ce taux d'abattement est supérieur à celui déterminé sur un substrat d'acier, donc il y a une action conjointe de la photocatalyse et du plasma dans le processus de désinfection.

Finalement, ce travail a permis d'approfondir les connaissances de la Torche à Injection Axiale. Il a permis d'aller plus loin dans l'étude du plasma en conditions de dépôt et en présence de TTIP. Cependant il s'avère qu'afin de déterminer les températures de gaz en présence de TTIP, une étude est à réaliser en utilisant la bande moléculaire de N_2 (second système positif) car elle a l'avantage d'être la seule présente de 360 à 380 nm. En effet, la présence des espèces CN et CH issues de la décomposition du TTIP et de sa recombinaison avec les molécules de l'air ambiant perturbe le spectre du premier système négatif de N_2^+. Le transfert thermique de la décharge vers le substrat a pu être évalué en mesurant la

Licence CC BY-NC-ND 3.0

température de surface du substrat et en l'estimant numériquement, cependant ce modèle reste à approfondir notamment en mettant le substrat en mouvement en vis-à-vis du plasma. D'autres essais sont à poursuivre dans le domaine de l'inactivation des micro-organismes. En effet, les essais couplant la photocatalyse à la désinfection par plasma restent à poursuivre en optimisant le volume de solution bactérienne déposée sur le substrat. De plus, l'efficacité de la TIA a été testée sur des bactéries *E. coli*, elle pourrait également être évaluée sur des micro-organismes plus résistants, d'autres bactéries voire des spores afin de voir si le stade de désinfection pourrait également être atteint.

La décharge de la TIA est très énergétique donc des précautions vis-à-vis de la température de surface du substrat sont à prendre pour l'application à l'inactivation bactérienne dans le but de ne pas causer des dommages thermiques. Cependant, cette source permet également d'obtenir des couches minces de TiO_2 cristallisées à pression atmosphérique sans nécessité de post-traitement. C'est au final une source polyvalente même si son encombrement peut limiter le développement d'applications industrielles.

Habituellement, les essais d'inactivation bactérienne sont réalisés avec des systèmes DBD (Dielectric Barrier Discharge) ou APPJ (Atmospheric Pressure Plasma Jet) [3,124] qui sont des sources plus compactes que la TIA. Les savoir-faire acquis avec la TIA pourraient être transférés vers une torche micro-ondes plus compacte en vue d'une industrialisation. Ainsi, l'utilisation de sources comme la torche S-wave de Sairem ou celle développée dans le cadre du projet régional « PMO innovation » en collaboration avec l'entreprise Sanodev pourrait faciliter la mise en œuvre des essais en raison de leur versatilité. Le système d'alimentation en gaz plasmagène et en précurseurs de dépôt de la TIA a été dupliqué et adapté afin d'utiliser ces sources compactes pour l'inactivation bactérienne et la réalisation de couches minces de SiO_2 ou de TiO_2. L'efficacité de la torche micro-ondes Sairem pour le domaine antimicrobien a été évaluée dans le cadre d'un projet avec des étudiants de l'ENSIL-ENSCI. Des résultats prometteurs ont été obtenus, cependant l'ajustement des paramètres opératoires est à réaliser afin d'optimiser le traitement ainsi qu'une étude du plasma par SEO pour positionner ces nouvelles sources par rapport à la TIA.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Références bibliographiques

(1) European Food Safety Authority and European Centre for Disease Prevention and Control (EFSA and ECDC). The European Union One Health 2018 Zoonoses Report. *EFSA Journal*. December 2019.

(2) Limam, S. La Bio Décontamination de Surface Par Plasma Froid: Contribution Par l'étude de Procédés de Traitement de Surface à Pression Atmosphérique. *Thèse de doctorat*. Université Paris-Saclay 2019, p 177.

(3) Lee, H. W.; Lee, H. W.; Kang, S. K.; Kim, H. Y.; Won, I. H.; Jeon, S. M.; Lee, J. K. Synergistic Sterilization Effect of Microwave-Excited Nonthermal Ar Plasma, H_2O_2, H_2O and TiO_2, and a Global Modeling of the Interactions. *Plasma Sources Science and Technology*. August 12, 2013.

(4) Futamura, S.; Einaga, H.; Kabashima, H.; Hwan, L. Y. Synergistic Effect of Silent Discharge Plasma and Catalysts on Benzene Decomposition. *Catalysis Today*. February 2004, pp 89–95.

(5) Tendero, C. Torche Plasma Micro-Onde à La Pression Atmosphérique : Application Au Traitement de Surfaces Métalliques. *Thèse de doctorat*. Université de Limoges 2005.

(6) Asad Syed, S. Torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique : application au dépôt de couches minces d'oxyde de silicium. *Thèse de doctorat*. Université de Limoges 2009, p 240.

(7) Landreau, X. Dépôts Organosiliciés Par Torche Plasma Micro-Onde à La Pression Atmosphérique : De l'échelle Micrométrique à l'échelle Nanométrique. *Thèse de doctorat*. Université de Limoges 2012.

(8) Gazal, Y. Étude de la croissance de couches minces de TiO_2 et TiO_2/SiO_2 par torche plasma micro-ondes à la pression atmosphérique. *Thèse de doctorat*. Université de Limoges 2015, p 260.

(9) Perraudeau, A. Couches Mésoporeuses de TiO_2 Déposées Par PECVD à La Pression Atmosphérique En Vue d'applications Photovoltaïques. *Thèse de doctorat*. Université de Limoges 2019.

(10) Licence 1&2 | Microbiologie – Chapitre 1 : Structure Des Micro-Organismes.

(11) Douat, C. Etude d'un Micro-Jet de Plasma à Pression Atmosphérique, Thèse de Doctorat. Université Paris-Sud 2014.

(12) Laroussi M., Kong M. G., Morfill G., and Stolz W. Plasma Medicine: Applications of Low-Temperature Gas Plasmas in Medicine and Biology. *Cambridge University Press*. 2012.

(13) D'souza, D. I. Repair of Clustered Uracil DNA Damages in Escherichia Coli. *Nucleic Acids Res*. 2003.

(14) Marchetti, B. Hygiène En Endoscopie Digestive, Notions de Base à l'usage de l'endoscopie. ALN éditions. 2005, p 62.

(15) Meyer A. ,Deiana J. , Bernard A. '"Cours de Microbiologie Général"', ISSN 1629-795. *Biosciences et techniques*. 2ème édition. 2008, p 430.

(16) Organisation Mondiale de la Santé (OMS). Manuel de Sécurité Biologique En Laboratoire, ISBN 924254650X. 3ème édition. 2005, p 234.

(17) Singleton, P. Bactériologie, Pour La Médecine, La Biologie et Les Biotechnologies,ISBN 2100488732. *Dunod*. 6ème édition. 2005, p 542.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

(18) Clem, MF. Stérilisation and Antiseptics. *Equine surgery, Philadelphia*. Philadelphia 1992, pp 102–110.

(19) Kashefi K. and Lovley D. R. Extending the Upper Temperature Limit for Life. *Science*. 2003, p 934.

(20) Fossum, T. Principles of Surgical Asepsis and Sterilization and Disinfection. *Small animal surgery. 2nd ed.St Louis*. 2002.

(21) Gardes, JC. L'infection En Chirurgie Orthopédique. *Cahiers de la Société Française de Chirurgie Orthopédique et Traumatologique (SOFCOT)*. n°37,47-57. 1990.

(22) Ruiling, L. Bacterial Spore Inactivation by Non-Thermal Technologies: Resistance and Inactivation Mechanisms. *Current Opinion in Food Science*. 2021, p 6.

(23) Delorme MM, Guimaraes JT, Coutinho NM, Balthazar CF, Rocha RS, Silva R, Margalho LP, Pimentel TC, Silva MC, Freitas MQ et al. Ultraviolet Radiation: An Interesting Technology to Preserve Quality and Safety of Milk and Dairy Foods. *Trends Food Sci Technol*. 2020, pp 146–154.

(24) Setlow P. Spore Resistance Properties. *Microbiology Spectrum*. 2016, pp 201–215.

(25) Laroussi, M. Low Temperature Plasma-Based Sterilization:Overview and State-of-the-Art. *Plasma Processes and Polymers*. 2005.

(26) Niemira, B. A. Cold Plasma Decontamination of Foods. *Annual Review of Food Science and Technology*. April 10, 2012, pp 125–142.

(27) Laroussi, M. Sterilization of Contaminated Matter with an Atmospheric Pressure Plasma. *IEEE Trans. Plasma Sci*. 1996, pp 1188–1191.

(28) Koné, A. Développement, Caractérisation et Optimisation d'une Source Plasma Pour La Décontamination Microbiologique. *Thèse de doctorat*. Université de Toulouse 2018.

(29) Larclause, I. S. D. Dépôt organosilicie par plasma froid basse pression et pression atmosphérique sur substrats microsctructurés. *Thèse de Doctorat*. Université de Toulouse 2008, p 230.

(30) Arefi-Khonsari, F. Dépôt et Traitement Des Polymères Par Procédés Plasma. *17ème session Traitements de Surface par Plasmas*. Grenoble 2003.

(31) Sakudo, A.; Misawa, T.; Yagyu, Y. Equipment Design for Cold Plasma Disinfection of Food Products. *Advances in Cold Plasma Applications for Food Safety and Preservation*. 2020, pp 289–307. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814921-8.00010-4.

(32) Scholtz, V.; Pazlarova, J.; Souskova, H.; Khun, J.; Julak, J. Nonthermal Plasma — A Tool for Decontamination and Disinfection. *Biotechnology Advances*. November 2015, pp 1108–1119.

(33) Chang D.-L., Li X.-S, Zhao T.-L., Yang J.-H. , Zhu A.-M. Non-Thermal Effect of Atmospheric-Pressure RF Cold Plasma on Photocatalytic Activity of as-Deposited TiO_2 Film. *Chem. Vap. Depos*. 2012, pp 121–125.

(34) Liu W.-J., Lai Y.-L. Investigation of Novel Low Temperature Atmospheric Pressure Plasma System for Deposition Photo-Catalytic TiO_2 Thin Film. *Surf. Coat. Technol.* 2011, pp 959–962.

(35) Kment S. , Kluson P. and al. Atmospheric Pressure Barrier Torch Discharge and Its Optimization for Flexible Deposition of TiO_2 Thin Coatings on Various Surfaces. *Surface & Coatings Technology*. 2009, pp 667–675.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

(36) Sretenovic, G.B., Krstic, I.B., Kovacevic, V.V., Obradovic, B.M., and Kuraica, M.M. Spectroscopic Study of Low-Frequency Helium DBD Plasma Jet. *IEEE Trans. Plasma Sci*. 2012, pp 2870–2878.

(37) Jiménez C. , Barros D., Darraz A., et al. Deposition of TiO_2 Thin Films by Atmospheric Plasma Post-Discharge Assisted Injection MOCVD. *Surface & Coatings Technology*. 2008, p 8971.

(38) Maurau R., Boscher N.D., Olivier S. , Bulou S., Belmonte T. , Dutroncy J., Sindzingre T., Choquet P. Atmospheric Pressure, Low Temperature Deposition of Photocatalytic TiOx Thin Films with a Blown Arc Discharge. *Surface & Coatings Technology*. 2013.

(39) Boscher N.D. , Olivier S., Maurau R. , Bulou S., Sindzingre T., Belmonte T., Choquet P. Photocatalytic Anatase Titanium Dioxide Thin Films Deposition by an Atmospheric Pressure Blown Arc Discharge. *Applied Surface Science*. 2014, pp 721–728.

(40) Babayan S.E. , Jeong J.Y. , Tu V.J., Park J. , Selwyn G.S., Hicks R.F. Deposition of Silicon Dioxide Films with an Atmospheric-Pressure Plasma Jet. *Plasma Sources Science & Technology*. 1998, pp 286–288.

(41) Schäfer J. , Foest R., Quade A., Ohl A., Weltmann K.-D. Local Deposition of SiOx Plasma Polymer Films by a Miniaturized Atmospheric Pressure Plasma Jet (APPJ). *Journal of Physics D : Applied Physics*. 2008.

(42) Green, K. M.; Borras, M. C.; Woskov, P. P.; Flores, G. J.; Hadidi, K.; Thomas, P. Electronic Excitation Temperature Profiles in an Air Microwave Plasma Torch. *IEEE Transactions on Plasma Science*. April 2001, pp 399–406.

(43) Matusiewicz, H. A Novel Microwave Plasma Cavity Assembly for Atomic Emission Spectrometry. *Spectrochemica Acta*. 1992, pp 1221–1227.

(44) Combes, P. F. Micro-Ondes : Lignes, Guides et Cavités. Volume I. *Dunod*. Paris 1996.

(45) Arnoult, G. Microplasma micro-ondes en cavité résonnante à la pression atmosphérique : caractérisation et application à la nanostructuration de surface. *Thèse de doctorat*. Université de Nancy 2011, p 138.

(46) Hnilica J., Schäfer J., Foest R. , Zajíčková L. , Kudrle V. PECVD of Nanostructured SiO_2 in a Modulated Microwave Plasma Jet at Atmospheric Pressure. *J. Phys. Appl. Phys*. 2013.

(47) Martínez-Aguilar J. , González-Gago C. , Castaños-Martínez E., Muñoz J., Calzada M.D., Rincón R. Influence of Gas Flow on the Axial Distribution of Densities, Temperatures and Thermodynamic Equilibrium Degree in Surface-Wave Plasmas Sustained at Atmospheric Pressure. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 2019.

(48) Jin Q., Zhu C., Borer M.W, Hieftje G.M. A Microwave Plasma Torch Assembly Torch for Atomic Emission Spectroscopy. *Spectrochemica Acta Part B*. 1991, pp 417–430.

(49) Liang F., Zhang D., Lei Y., Zhang H., Jin Q. Determination of Selected Noble Metals by MPT-AES Using a Pneumatic Nebulizer. *Microchemical Journal*. 1995, pp 181–187.

(50) SAREM, Https://Www.Sairem.Com/Fr/.

(51) Moisan M. , Sauvé G., Zakrzewski Z. , Hubert J. An Atmospheric Pressure Waveguide-Fed Microwave Plasma Torch: The TIA Design. *Plasma Sources and Technology*. 1994, p 584.

(52) Jasinski M., Szuzucki P., Dors M., Mizeraczyk J., Lubanski M., Zakrzewski Z. Decomposition of Fluorohydrocarbons in Atmospheric-Pressure Flowing Air Using Coaxial-Line-Based Microwave Torch Plasma. *Czechoslovak Journal of Physics*. 2000, pp 285–288.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

(53) Suzuki M., Komatsubara M., Umebayashi M., Akatsuka H. Conversion of Chloride Waste into Oxyde by Microwave Heated Oxygen Plasma. *Journal of Nuclear Science and Technology*. 1997, pp 1159–1170.

(54) Fauchais, P. “Gaz Ionisés et Plasmas.” *Techniques de l’ingénieur*. Editions T. 2000.

(55) Vacquié, S. *L’arc Électrique*, Eyrolles.; 2000.

(56) Kassir, A. M. Spectres radiatifs de plasmas d’air, N_2, Ar-N_2-H_2 à l’équilibre et en déséquilibre thermique : étude théorique et caractérisation d’une décharge micro-ondes. *Thèse de doctorat*. Université de Toulouse 2020, p 143.

(57) Aguilera, J. A.; Aragón, C. Multi-Element Saha–Boltzmann and Boltzmann Plots in Laser-Induced Plasmas. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2007, p 8.

(58) Rehman, N. U.; Khan, F. U.; Naveed, M. A.; Zakaullah, M. Determination of Excitation Temperature and Vibrational Temperature of the N_2 ($C^3\Pi_u$, N′) State in Ne–N_2 RF Discharges. *Plasma Sources Science and Technology*. 2008.

(59) Aguilera, J. A. Characterization of a Laser-Induced Plasma by Spatially Resolved Spectroscopy of Neutral Atom and Ion Emissions. Comparison of Local and Spatially Integrated Measurements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2004, p 16.

(60) Garcia, M. C.; Yubero, C.; Calzada, M. D.; Nez, M. P. M.-J. Spectroscopic Characterization of Two Different Microwave Induced Argon Plasma at Atmospheric Pressure. *Applied Spectroscopy*. 2005, p 11.

(61) Christova, M.; Castaños-Martinez, E.; Calzada, M. D.; Kabouzi, Y.; Luque, J. M.; Moisan, M. Electron Density and Gas Temperature from Line Broadening in an Argon Surface-Wave-Sustained Discharge at Atmospheric Pressure. *Applied Spectroscopy*. Society for Applied Spectroscopy September 1, 2004, pp 1032–1037.

(62) Muñoz J. , Dimitrijevic M.S., Yubero C. , Calzada M.D. Using the van Der Waals Broadening of Spectral Atomic Lines to Measure the Gas Temperature of an Argon–Helium Microwave Plasma at Atmospheric Pressure. *Spectrochim. Acta Part B*. 2009, pp 167–172.

(63) Muñoz J., Margot J., Calzada M.D. Experimental Study of a Helium Surface-Wave Discharge at Atmospheric Pressure. *J. Appl. Phys.* 2010, p 107.

(64) Rodero A., Quintero M.C., Sola A. , Gamero A. Preliminary Spectroscopic Experiments with Helium Microwave Induced Plasma Produced in Air by Use of a New Structure: The Axial Injection Torch. *Spectrochim. Acta Part B*. 1996, pp 467–479.

(65) Cruden B.A., Rao M.V.V.S., Sharma S.P.,Meyyapan M. Neutral Gas Temperature Estimates in an Inductively Coupled CF_4 Plasma by Fitting Diatomic Emission Spectra. *J. Appl. Phys.* 2002, pp 8955–8964.

(66) Rincón, R. Spectroscopic Characterization of Atmospheric Pressure Argon Plasmas Sustained with the Torche à Injection Axiale Sur Guide d’Ondes. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2013, p 10.

(67) Costel Biloiu et al. An Alternative Method for Gas Temperature Determination in Nitrogen Plasmas: Fits of the Bands of the First Positive System. *Journal of Applied Physics*. 2007.

(68) Bibinov N. K. , Fateev A., and Wiesemann K. On the Influence of Metastable Reactions on Rotational Temperatures in Dielectric Barrier Discharges in He-N_2 Mixtures. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2001.

(69) Iza, F. Rotational, Vibrational, and Excitation Temperatures of a Microwave-Frequency Microplasma. *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE*. 2004, p 7.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

(70) Timmermans E.A.H. , Jonkers J., Thomas I.A.J. , Rodero A. , Quintero M.C., Sola A. , Gamero A. , Van der Mullen J.A.M. The Behavior of Molecules in Microwave-Induced Plasmas Studied by Optical Emission Spectroscopy. 1. Plasmas at Atmospheric Pressure. *Spectrochimica Acta Part B*. 1998, pp 1553–1566.

(71) Shimada M. , Cattolica R. , and Tynan G. R., Vac J. Rotational and Translational Temperature Equilibrium in an Inductively Coupled Plasma. *Sci. Technol.* 2004, p 371.

(72) Foissac C. , Campargue A., Kachanov A., Suipiot P., Weirauch G. , and Sadeghi N. Intracavity Laser Absorption Spectroscopy Applied to Measure the Absolute Density and Temperature of $N_2(A_3\Sigma^+u)$ Metastable Molecules in a Flowing N_2 Microwave Discharge. *J. Phys.* 2000.

(73) Weltmann, K.-D., Metelmann, H.-R., and Woedtke, T. von. Low Temperature Plasma Applications in Medicine. *Europhys. News*. 2016, pp 39–42.

(74) Sutherland J. C. and Griffin K. P. Absorption Spectrum of DNA for Wavelengths Greater than 300 Nm. *Radiat. Res.* 1981, p 399.

(75) Hughes M. E. , Brandin E. , and Golovchenko J. Optical Absorption of DNA-Carbon Nanotube Structures. *Nano Lett.* 2007, p 1191.

(76) Ptasińska S., Bahnev B., Stypczyńska A. , Bowden M., Mason N. J., and Braithwaite N. S. J. DNA Strand Scission Induced by a Non-Thermal Atmospheric Pressure Plasma Jet. *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2010.

(77) Jagger, J. Introduction to Research in Ultraviolet Photobiology. *Prentice-Hall*. 1967.

(78) Boudam, M. K.; Moisan, M.; Saoudi, B.; Popovici, C.; Gherardi, N.; Massines, F. Bacterial Spore Inactivation by Atmospheric-Pressure Plasmas in the Presence or Absence of UV Photons as Obtained with the Same Gas Mixture. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2006, p 15.

(79) Trompeter F J, Neff W J, Franken O, Heise M, Neiger M, Liu S H, Pietsch G J and Saveljew A B. Reduction of Bacillus Subtilis and Aspergillus Niger Spores Using Nonthermal Atmospheric Gas Discharges. *IEEE Trans Plasma Sci*. 2002.

(80) Machala, Z., Chládeková, L., and Pelach, M. Plasma Agents in Biodecontamination by Dc Discharges in Atmospheric Air. *J. Phys. Appl. Phys. 43*. 2010.

(81) Wertheimer MR, Fozza AC, Hollander A. Industrial Processing of Polymers by Low-Pressure Plasmas: The Rôle of VUV Radiation. *Nucl. Inst. Meth.* 1999, pp 65–75.

(82) Ricart, A. Apport Des Technologies Plasmas Dans La Stérilisation Médicale. *La revue trimestrielle du réseau ECRIN, n°55*. 2006, pp 20–21.

(83) Moisan M, Bardeau J, Moreau S, Pelletier J, Tabrizian M, Yahia LH. Low-Temperature Sterilization Using Gaz Plasmas : A Review of the Experiments and an Analysis of the Inactivation Mechanisms. *Internal Journal of Pharmaceutic*. 2001, pp 1–21.

(84) Gaunt, L.F., Beggs, C.B., and Georghiou, G.E. Bactericidal Action of the Reactive Species Produced by Gas-Discharge Nonthermal Plasma at Atmospheric Pressure: A Review. *IEEE Trans. Plasma Sci*. 2006, pp 1257–1269.

(85) Fridman, G., Peddinghaus, M., Balasubramanian, M., Ayan, H., Fridman, A., Gutsol, A., and Brooks, A. Blood Coagulation and Living Tissue Sterilization by Floating-Electrode Dielectric Barrier Discharge in Air. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2006, pp 425–442.

(86) Peeples RE, Anderson NR. Microwaves Coupled Plasma Sterilization and Depyrogenation I. Mechanism of Action. *J. Parent. Sci. Technol.* 1985, pp 2–14.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

(87) Xiong, Q., Nikiforov, A.Y., González, M.Á., Leys, C., and Lu, X.P. Characterization of an Atmospheric Helium Plasma Jet by Relative and Absolute Optical Emission Spectroscopy. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2013.

(88) Zhang, H., Xu, Z., Shen, J., Li, X., Ding, L., Ma, J., Lan, Y., Xia, W., Cheng, C., Sun, Q., et al. Effects and Mechanism of Atmospheric-Pressure Dielectric Barrier Discharge Cold Plasma on Lactate Dehydrogenase (LDH). *Enzyme. Sci.* 2015.

(89) Nelson CL, Berger TJ. Inactivation of Microorganisms by Oxygen Gas Plasma. *Curr Microbiol.* 1989, pp 275–276.

(90) Frazer SJ, Gilette RB, Olsen RL. Sterilizing Process and Apparatus Utilizing Gas Plasma. *US Patent 3*. 1976.

(91) Mahasneh, A.; Darby, M.; Tolle, S. L.; Hynes, W.; Laroussi, M.; Karakas, E. Inactivation of Porphyromonas Gingivalis by Low-Temperature Atmospheric Pressure Plasma. *Plasma Medicine*. 2011, p 14.

(92) Laroussi, M.; Tendero, C.; Lu, X.; Alla, S.; Hynes, W. L. Inactivation of Bacteria by the Plasma Pencil. *Plasma Process. Polym.* 2006, p 4.

(93) Philip, N.; Saoudi, B.; Crevier, M.-C.; Moisan, M.; Barbeau, J.; Pelletier, J. The Respective Roles of UV Photons and Oxygen Atoms in Plasma Sterilization at Reduced Gas Pressure: The Case of N-O_2 Mixtures. *IEEE Transactions on Plasma Science*. August 2002, pp 1429–1436.

(94) Laroussi, M.; Leipold, F. Evaluation of the Roles of Reactive Species, Heat, and UV Radiation in the Inactivation of Bacterial Cells by Air Plasmas at Atmospheric Pressure. *International Journal of Mass Spectrometry*. April 2004, pp 81–86.

(95) Ni, W.; Ji, L.; Niu, J.; Fan, H.; Song, Y.; Zhang, Q.; Liu, D. Plasma Inactivation of Escherichia Coli Cells by Atmospheric Pressure Air Brush-Shape Plasma. *Surface and Coatings Technology*. November 2013, pp 120–125.

(96) Ng, B.-J.; Musyaffa, M. K.; Er, C.-C.; Packiam, K. A. R.; Lee, W. P. C.; Tan, L.; Lee, H. W.; Ooi, C. W. Proton-Functionalized Graphitic Carbon Nitride for Efficient Metal-Free Disinfection of Escherichia Coli under Low-Power Light Irradiation. *Chemistry a European Journal*. 2020, p 8.

(97) Banerjee, A. N. The Design, Fabrication and Photocatalytic Utility of Nanostructured Semiconductors : Focus on TiO_2-Based Nanostructures, Nanotechnology. *Science and Applications*. 2011, pp 35–65.

(98) Deng Q. , Wei M. , Ding, X., Jiang L. , Ye B., Wei K. Brookite-Type TiO_2 Nanotubes. *Chemical Communications*. 2008, pp 3657–3659.

(99) Lin H. , Li L., Zhao M., Huang X. , Chen X., Li G., Yu R. Synthesis of High-Quality Brookite TiO_2 Single-Crystalline Nanosheets with Specific Facets Exposed : Tuning Catalysts from Inert to Highly Reactive. *Journal of the american chemical society*. 2012, pp 8328–8331.

(100) Tonomura O. , Sekiguchi T., Inada N., Hamada T. , Miki H., Torii K. Band Engineering of Ru/Rutile-TiO_2/Ru Capacitors by Doping Cobalt to Supress Leakage Current. *Journal of Electrochemical Society*. 2012.

(101) Agnarsson, B.; Magnus, F.; Tryggvason, T. K.; Ingason, A. S.; Leosson, K.; Olafsson, S.; Gudmundsson, J. T. Rutile TiO 2 Thin Films Grown by Reactive High Power Impulse Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films*. October 2013, pp 445–450.

(102) Nolan N. , Seery M. K. , and Pillai S. S. Spectroscopic Investigation of the Anatase-to-Rutile Transformation of Sol−Gel-Synthesized TiO_2 Photocatalysts. *J. Phys. Chem.* 2009.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

(103) Pillai S. C., Periyat P., George R. , McCormack D. E., Seery M. K. , Hayden H.,Colreavy J., Corr D. , and Hinder S. J. Synthesis of High-Temperature Stable Anatase TiO_2 Photocatalyst. *J. Phys. Chem.* 2007, pp 1605–1611.

(104) Etacheri V. , Seery M. K. , Hinder S. J. , and Pillai S. C. Oxygen Rich Titania: A Dopant Free, High Temperature Stable, and Visible-Light Active Anatase Photocatalyst. *Adv. Funtional Mater.* 2011, pp 3744–3752.

(105) Fessi, N. Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering. *Thèse de Doctorat*. Université de Lyon 2018, p 167.

(106) Ohtani B. , Ogawa Y. , Nishimoto S.I. Photocatalytic Activity of Amorphous – Anatase Mixture of Titanium (IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions. *Journal of Physical Chemistry*. 1997, pp 3746–3752.

(107) Sakai N. , Fujishima A., Watanabe T. , and Hashimoto K. Enhancement of the Photoinduced Hydrophilic Conversion Rate of TiO_2 Film Electrode Surfaces by Anodic Polarization. *J. Phys. Chem.* 2001, pp 3023–3026.

(108) Ohno, Sarukawa K., Tokieda K., Matsumura M. Morphology of a TiO_2 Photocatalyst (Degussa P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *Journal of Catalysis*. 2001, pp 82–86.

(109) Cheng H., Wang J., Zhao Y. , Hang X. Effect of Phase Composition, Morphology and Specific Surface Area on the Photocatalytic Activity of TiO_2 Nanomaterials. *RSC Advances*. 2014.

(110) Eufinger K., Poelman D. , Poelman H. , De Gryse R. , Marin G.B. Effect of Microstructure and Crystallinity on the Photocatalytic Activity of TiO_2 Thin Films Deposited by DC Magnetron Sputtering. *Journal of Physics*. 2007.

(111) Malengreaux C.M. , Léonard G.M.-L., Pirard S.L. ,Cimieri I. , Lambert S.D.,. How to Modify the Photocatalytic Activity of TiO_2 Thin Films through Their Roughness by Using Additives. A Relation between Kinetics, Morphology and Synthesis. *Chemical engineering Journal*. 2014, pp 537–548.

(112) Nakata, K.; Fujishima, A. TiO_2 Photocatalysis : Design and Applications. *Journal of Photochemistry and photobiology*. 2012, pp 169–189.

(113) Barbeni, M.; Pramauro, E.; Pelizzetti, E.; Borgarello, E.; Serpone, N. Photodegradation of Pentachlorophenol Catalyzed by Semiconductor Particles. *Chemosphere*. 1985, pp 195–208.

(114) Herrmann, J.-M.; Guillard, C.; Pichat, P. Heterogeneous Photocatalysis : An Emerging Technology for Water Treatment. *Catalysis Today*. 1993, pp 7–20.

(115) Guaitella, O. Nature de la synergie plasma-photocatalyseur pour la destruction d'un composé organique volatil type: l'acétylène. *Thèse de doctorat*. Ecole Polytechnique p 329.

(116) Diebold, U. The Surface Science of Titanium Dioxide. *Surface Science Reports*. January 2003, pp 53–229.

(117) Carp, O. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*. 2004, pp 33–177.

(118) Cao, L.; Huang, A.; Spiess, F.-J.; Suib, S. L. Gas-Phase Oxidation of 1-Butene Using Nanoscale TiO_2 Photocatalysts. *Journal of Catalysis*. November 1999, pp 48–57.

(119) Coronado, J. M.; Zorn, M. E.; Tejedor-Tejedor, I.; Anderson, M. A. Photocatalytic Oxidation of Ketones in the Gas Phase over TiO_2 Thin Films: A Kinetic Study on the Influence of Water Vapor. *Applied Catalysis B: Environmental*. July 2003, pp 329–344.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

(120) Einaga, H. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Benzene, Toluene, Cyclohexene and Cyclohexane in Humidified Air: Comparison of Decomposition Behavior on Photoirradiated TiO_2 Catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. September 2002, pp 215–225.

(121) Taranto, J.; Frochot, D.; Pichat, P. Combining Cold Plasma and TiO_2 Photocatalysis To Purify Gaseous Effluents: A Preliminary Study Using Methanol-Contaminated Air. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. November 7, 2007, pp 7611–7614.

(122) Guaitella, O.; Thevenet, F.; Puzenat, E.; Guillard, C.; Rousseau, A. C_2H_2 Oxidation by Plasma/TiO_2 Combination: Influence of the Porosity, and Photocatalytic Mechanisms under Plasma Exposure. *Applied Catalysis B: Environmental*. May 8, 2008, pp 296–305.

(123) Atheba, G. P. Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé. *Thèse de doctorat*. Université de Lorraine 2009, p 193.

(124) Lee, B.-Y.; Park, S.-H.; Lee, S.-C.; Kang, M.; Choung, S.-J. Decomposition of Benzene by Using a Discharge Plasma–Photocatalyst Hybrid System. *Catalysis Today*. September 2004, pp 769–776.

(125) Kim, H.-H.; Lee, Y.-H.; Ogata, A.; Futamura, S. Plasma-Driven Catalyst Processing Packed with Photocatalyst for Gas-Phase Benzene Decomposition. *Catalysis Communications*. July 2003, pp 347–351.

(126) Matsunaga, T.; Tomoda, R.; Nakajima, T.; Wake, H. Photoelectrochemical Sterilization of Microbial Cells by Semiconductor Powders. *FEMS Microbiology Letters*. August 1985, pp 211–214.

(127) Rincón, A.-G.; Pulgarin, C. Fe^{3+} and TiO_2 Solar-Light-Assisted Inactivation of E. Coli at Field Scale. *Catalysis Today*. April 2007, pp 128–136.

(128) Sun, D. D.; Tay, J. H.; Tan, K. M. Photocatalytic Degradation of E. Coliform in Water. *Water Research*. August 2003.

(129) Liu, H.-L.; Yang, T. C.-K. Photocatalytic Inactivation of Escherichia Coli and Lactobacillus Helveticus by ZnO and TiO_2 Activated with Ultraviolet Light. *Process Biochemistry*. December 2003, pp 475–481.

(130) Hancock-Chen, T.; Scaiano, J. C. Enzyme Inactivation by TiO_2 Photosensitization. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. September 2000, pp 193–196.

(131) Cai, R. Photokilling of Malignant Cells with Ultrafin TiO_2 Power. *The Chemical Society of Japan*. 1991, pp 1268–1273.

(132) Huang, N.; Min-hua, X.; Yuan, C.; Rui-rong, Y. The Study of the Photokilling Effect and Mechanism of Ultrafine TiO_2 Particles on U937 Cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. August 1997, pp 229–233.

(133) Matsunaga, T.; Tomoda, R.; Nakajima, T.; Nakamura, N.; Komine, T. Continuous-Sterilization System That Uses Photosemiconductor Powders. *Applied and Environmental Microbiology*. June 1988, pp 1330–1333.

(134) Suwalsky, M.; Schneider, C.; Mansilla, H. D.; Kiwi, J. Evidence for the Hydration Effect at the Semiconductor Phospholipid-Bilayer Interface by TiO_2 Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. March 2005, pp 253–258.

(135) Helali, S. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). *Thèse de doctorat*. Université de Lyon 2013, p 221.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

(136) Maness, P.-C.; Smolinski, S.; Blake, D. M.; Huang, Z.; Wolfrum, E. J.; Jacoby, W. A. Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO_2 Reaction: Toward an Understanding of Its Killing Mechanism. *Applied and Environmental Microbiology*. September 1999, pp 4094–4098.

(137) Zhou, R.; Zhou, R.; Zhang, X.; Li, J.; Wang, X.; Chen, Q.; Yang, S.; Chen, Z.; Bazaka, K.; (Ken) Ostrikov, K. Synergistic Effect of Atmospheric-Pressure Plasma and TiO_2 Photocatalysis on Inactivation of Escherichia Coli Cells in Aqueous Media. *Scientific Reports*. December 2016, p 39552.

(138) Kajitvichyanukul, P.; Ananpattarachai, J.; Pongpom, S. Sol–Gel Preparation and Properties Study of TiO_2 Thin Film for Photocatalytic Reduction of Chromium(VI) in Photocatalysis Process. *Science and Technology of Advanced Materials*. January 2005, pp 352–358.

(139) Marien, C. B. D.; Marchal, C.; Koch, A.; Robert, D.; Drogui, P. Sol-Gel Synthesis of TiO_2 Nanoparticles: Effect of Pluronic P123 on Particle's Morphology and Photocatalytic Degradation of Paraquat. *Environmental Science and Pollution Research*. May 2017, pp 12582–12588.

(140) Li, Y.; Guo, M.; Zhang, M.; Wang, X. Hydrothermal Synthesis and Characterization of TiO_2 Nanorod Arrays on Glass Substrates. *Materials Research Bulletin*. June 2009, pp 1232–1237.

(141) Youssef, L. Développement Par Procédé Plasma de Couches Minces de Type TiO_2 Dopé à l'azote Pour La Production d'hydrogène Par Photo-Électrolyse de l'eau Sous Lumière Solaire. *Thèse de doctorat*. Université de Montpellier 2018.

(142) G.R. Nowling; Babayan, S. E.; Jankovic, V.; Hicks, R. F. Remote Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition of Silicon Nitride at Atmospheric Pressure. *Plasma Sources Science & Technology*. 2002, pp 97–103.

(143) Busani, T.; Devine, R. A. B. Dielectric and Infrared Properties of TiO_2 Films Containing Anatase and Rutile. *Semiconducor Science and Technology*. 2005, pp 870–875.

(144) L. Di, X. Li, T. Zhao, D. Chang, Q. Liu, A. Zhu. Tuning Effect of N_2 on Atmosphericpressure Cold Plasma CVD of TiO_2 Photocatalytic Films. *Plasma Science and Technology*. 2013, pp 64–69.

(145) Ahn, K.-H.; Park, Y.-B.; Park, D.-W. Kinetic and Mechanistic Study on the Chemical Vapor Deposition of Titanium Dioxide Thin Films by in Situ FT-IR Using TTIP. *Surface and Coatings Technology*. July 2003, pp 198–204.

(146) Sánchez Valencia, J. R.; Borrás, A.; Garrido Molinero, J.; Barranco, A.; González, A. R. Porosity and Microstructure of Plasma Deposited TiO_2 Thin Films. *Microporous and Mesoporous materials*. 2009, pp 314–324.

(147) Goosens A. , Maloney E.-L. et Schoonman J. Gas-Phase Synthesis of Nanostructured Anatase TiO_2. *Chemical Vapor Deposition*. 1998, pp 109–114.

(148) Wang, D.; Yang, Q.; Guo, Y.; Liu, X.; Shi, J.; Zang, J. One Step Growth of TiO_2 Crystal Trees by Atmospheric Pressure Plasma Jet. *Materials Letters*. 2011, pp 2526–2529.

(149) Seo, H. K.; Elliott, C. M.; Shin, H. S. Mesoporous TiO_2 Films Fabricated Using Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge Jet. *Applied Materials & Interfaces*. 2010, pp 3397–3400.

(150) Collette, S.; Hubert, J.; Batan, A.; Baert, K. Photocatalytic TiO_2 Thin Films Synthesized by the Post-Discharge of an RF Atmospheric Plasma Torch. *Surf. Coat. Technol*. 2016.

(151) Olivier, S. Réalisation d'un Dépôt Photocatalytique de Dioxyde de Titane à Basse Température Avec Une Torche Plasma à La Pression Atmosphérique. *Thèse de doctorat*. Université de Lorraine 2018.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

(152) Merche, D.; Vandencasteele, N.; Reniers, F. Atmospheric Plasmas for Thin Film Deposition: A Critical Review. *Thin Solid Films*. 2012, pp 4219–4236.

(153) Fanelli, F.; Fracassi, F. Atmospheric Pressure Non-Equilibrium Plasma Jet Technology: General Features, Specificities and Applications in Surface Processing of Materials. *Surf. Coat. Technol.* 2017, pp 174–201.

(154) Yasuda, J. H.; Bumgarner, M. O. Some Aspects of Plasma PolymerizationInvestigated by Pulsed R.F.Discharge. *J. Appl. Polym. Sci.* 1975, pp 1403–1408.

(155) Belmonte, T.; Henrion, G.; Gries, T. Nonequilibrium Atmospheric Plasma Deposition. *J. Therm. Spray Technol*. 2011, pp 744–759.

(156) Thornton, J. Substrate Heating in Cylindrical Magnetron Sputtering Sources. *Thin Solid Films*. 1978, pp 23–31.

(157) Maurer, H. R.; Hannemann, M.; Basner, R.; Kersten, H. Measurement of Plasmasurface Energy Fluxes in an Argon Rf-Discharge by Means of Calorimetric Probes and Fluorescent Microparticles. *Physics of Plasmas 17, 113707*. 2010.

(158) Amiel, S. Mesures de Température de Surface Des Composants Face Au Plasma Dans Les Tokamaks. *Thèse de doctorat*. Université Aix-Marseille 2014.

(159) Lamara, T. Etude Des Plasmas Micro-Ondes Pulsés CH_4-H_2 En Vue de l'optimisation de La Croissance de Films de Diamant : Application à La Réalisation de Dispositifs à Ondes Acoustiques de Surface. *Thèse de Doctorat*. Université de Lorraine 2018.

(160) Boussadi, A. Optimisation d'un Procédé de Dépôt Plasma Micro-Onde Pour l'élaboration de Substrats de Diamant Fortement Dopés Au Bore. *Thèse de doctorat*. Université Paris 2016.

(161) Baudrillart, B. Etude Du Procédé de Croissance de Films de Diamant Nanocristallin Par Dépôt Chimique En Phase Vapeur Assisté Par Plasma Microonde Distribué, à Basse Température et Basse Pression. *Thèse de doctorat*. Université Paris 13 2017.

(162) Kais, A. Développement, Caractérisation et Optimisation d'une Source Plasma Pour Le Traitement Biologique Dans Le Domaine Agroalimentaire. *Thèse de doctorat*. Université de Toulouse 2019.

(163) Ma, A. Étude et Optimisation d'un Procédé Plasma Basse Puissance Pour Le Dépôt de ZnO Dopé et Non Dopé à Propriétés Photovoltaïques à Partir d'une Solution Aqueuse. *Thèse de doctorat*. Université Pierre et Marie Curie 2015.

(164) Alves, L. L.; Alvarez, R.; Marques, L.; Rubio, S. J.; Rodero, A.; Quintero, M. C. Modeling of an Axial Injection Torch. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2009, p 46.

(165) Beni, M. S.; Yu, K. N. Computational Fluid Dynamics Analysis of Cold Plasma Carrier Gas Injected into a Fluid Using Level Set Method. *Biointerphases*. 2015.

(166) Moon, S. Y.; Choe, W.; Uhm, H. S.; Hwang, Y. S.; Choi, J. J. Characteristics of an Atmospheric Microwave-Induced Plasma Generated in Ambient Air by an Argon Discharge Excited in an Open-Ended Dielectric Discharge Tube. *Phys. Plasmas*. 2002, p 8.

(167) Shou-Zhe Li, Chuan-Jie Chen, Jialiang Zhang, Yong-Xing Wang, Hongda Li,. Characteristic Investigation of an Atmospheric-Pressure Microwave N_2 –Ar Plasma Torch. *IEEE Trans. Plasma Sci*. 2015, pp 1683–1687.

(168) Xiao, D.; Cheng, C.; Shen, J.; Lan, Y.; Xie, H.; Shu, X.; Meng, Y.; Li, J.; Chu, P. K. Characteristics of Atmospheric-Pressure Non-Thermal N_2 and N_2/O_2 Gas Mixture Plasma Jet. *J. Appl. Phys.* 2014, p 115.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

(169) Timmermans, E. A. H. Plasma Characterization of an Atmospheric Microwave Plasma Torch Using Diode Laser Absorption Studies of the Argon 4s $^3P_2$ State. *Plasma Sources Science and Technology*. 2003, p 12.

(170) Rincón, R. Departure from Local Thermodynamic Equilibrium in Argon Plasmas Sustained in a Torche à Injection Axiale Sur Guide d'Ondes. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2015, p 10.

(171) Jovicevic, S.; Ivkovic, M.; Pavlovic, Z.; Konjevic, N. Parametric Study of an Atmospheric Pressure Microwave-Induced Plasma of the Mini MIP Torch ҂ I. Two-Dimensional Spatially Resolved Electron-Number Density Measurements. *Atomic Spectroscopy*. 2000, p 15.

(172) Moon, S. Y.; Choe, W. Parametric Study of Atmospheric Pressure Microwave-Induced Ar/O_2 Plasmas and the Ambient Air Effect on the Plasma. *Phys. Plasmas*. 2014, p 7.

(173) Chen, C.-J.; Li, S.-Z. Investigation of a Nitrogen Post-Discharge of an Atmospheric-Pressure Microwave Plasma Torch by Optical Emission Spectroscopy. *Phys. Plasmas*. 2017, p 9.

(174) Gadonna, K.; Leroy, O.; Leprince, P.; Boisse-Laporte, C.; Alves, L. L. Study of Gas Heating by a Microwave Plasma Torch. *Journal of Modern Physics*. 2012, p 13.

(175) Durocher, J. A. Diagnostics Spectroscopiques de Plasmas d'argon à La Pression Atmosphèrique En Présence d'èspéces Réactives. *Thèse de doctorat*. Université de Montréal 2019.

(176) Belomte, T.; Noel, C.; Gries, T.; Martin, J.; Henrion, G. Theoretical Background of Optical Emission Spectroscopy for Analysis of Atmospheric Pressure Plasmas. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2015, p 24.

(177) Vallade, J.; Massines, F. Fourier-Transformed Infrared Absorption Spectroscopy: A Tool to Characterize the Chemical Composition of $Ar–NH_3–SiH_4$ Dielectric Barrier Discharge. *J.Phys D. Appl. Phys*. 2013.

(178) Kilicaslan, A.; and al. Optical Emission Spectroscopy of Microwave-Plasmas at Atmospheric Pressure Applied to the Growth of Organosilicon and Organotitanium Nanopowders. *J. Appl. Phys*. 2014, p 115.

(179) Benedikt, J.; and al. Mass Spectrometry of Positive Ions and Neutral Species in the Effluent of an Atmospheric Pressure Plasma with Hexamethyldisiloxane and Oxygen. *J. Appl. Phys*. 2013.

(180) Kilicaslan, A. Etude Spectroscopique d'un Plasma Micro-Onde à La Pression Atmosphérique et Son Application à La Synthèse de Nanostructures. *Thèse de doctorat*. Université de Montréal 2014.

(181) Kodama, N.; and al. Spatiotemporal Distribution of Thermal Plasma Temperature and Precursor Formation in a Torch during TiO_2 Nanopowder Synthesis. *Plasma Sources Sci. Technol*. 2017.

(182) Honda, Y.; Álvaro-González, A.; Nezu, A.; Akatsuka, H. Spectroscopic Examination of Fulcher-α Band of Microwave Discharge H_2-D_2 and H_2-He Plasmas. *Energy Procedia*. 2017, pp 312–318.

(183) Krowka, J. Etude des modes de résonance d'une torche à plasma d'arc associée à une injection synchrone pour la réalisation de dépôts par voie liquide. *Thèse de doctorat*. Université de Limoges 2014.

(184) Croissance des bactéries. Université médicale Virtuelle Francophone 2014, p 13.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

(185) Chen, C.-J.; Li, S.-Z. Spectroscopic Measurement of Plasma Gas Temperature of the Atmospheric-Pressure Microwave Induced Nitrogen Plasma Torch. *Plasma Sources Science and Technology*. June 1, 2015, p 035017.

(186) Lepikhin, N. Fast Energy Relaxation in the Afterglow of a Nanosecond Capillary Discharge in Nitrogen/Oxygen Mixtures. *Thèse de doctorat*. Université Paris-Saclay 2017, p 215.

(187) Sanchez, V. Plasmas Froids: Réactivité En Volume et En Surface. *Publications de l'Université de Saint-Étienne*. Saint-Étienne 2004.

(188) Gicquel, A. Plasmas Froids, Plasmas Froids: Génération, Caractérisation et Technologies. *Publications de l'Université de Saint-Étienne*. Saint-Étienne 2004.

(189) Lelièvre, G. Plasmas Froids: Cinétiques, Transports et Transferts. *Publications de l'Université de Saint-Étienne*. Saint-Étienne, France 2005.

(190) Thibault DARNY. Étude de La Production Des Espèces Réactives de l'oxygène et de l'azote Par Décharge Plasma Gun à Pression Atmosphérique Pour Des Applications Biomédicales. *Thèse de Doctorat*. Université d'Orléans 2016.

(191) Riès, D. Etude d'une Décharge Hors Équilibre à Pression Atmosphérique Pour Des Applications Biomédicales. *Thèse de doctorat*. Université d'Orléans 2014.

(192) Mauchauffé, R.; Kang, S.; Kim, J.; Kim, J.-H.; Moon, S. Y. Spectroscopic Study of an Atmospheric Pressure Plasma Generated for the Deposition of Titanium Dioxide Thin Films. *Current Applied Physics*. November 2019, pp 1296–1304.

(193) Ershov, K. S.; Kochubei, S. A.; Kiselev, V. G.; Baklanov, A. V. Decomposition Pathways of Titanium Isopropoxide Ti(OiPr)4: New Insights from UV-Photodissociation Experiments and Quantum Chemical Calculations. *The Journal of Physical Chemistry*. p 30.

(194) Etchart-Salas, R. Projection par plasma d'arc de particules submicroniques en suspension : approche expérimentale et analytique des phénomènes impliqués dans la reproductibilité et la qualité des dépôts. *Thèse de Doctorat*. Université de Limoges 2007, p 258.

(195) H.Schlichting; K. Gersten. Boundary Layer Theory. *Springer*. 8th Edition. 2000.

(196) Invernizzi, L. Développement, caractérisation et optimisation d'une source plasma pour le traitement de liquides. *Thèse de doctorat*. Université de Toulouse 2019, p 245.

(197) Laroussi, M.; Tendero, C.; Lu, X.; Alla, S.; Hynes, W. L. Inactivation of Bacteria by the Plasma Pencil. *Plasma Processes and Polymers*. August 15, 2006, pp 470–473.

(198) Pekárek, S. Non-Thermal Plasma Ozone Generation. *Acta Polytechnica*. p 5.

(199) Sato, T.; Doi, A.; Urayama, T.; Nakatani, T.; Miyahara, T. Inactivation of Escherichia Coli by a Coaxial Microwave Plasma Flow. *IEEE TRANSACTIONS ON INDUSTRY APPLICATIONS*. 2007, p 5.

(200) Barnard, A. S.; Curtiss, L. A. Prediction of TiO_2 Nanoparticle Phase and Shape Transitions Controlled by Surface Chemistry. *Nano Letters*. July 1, 2005, pp 1261–1266.

(201) Wu, C.-Y.; Chiang, B.-S.; Chang, S.; Liu, D.-S. Determination of Photocatalytic Activity in Amorphous and Crystalline Titanium Oxide Films Prepared Using Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. *Applied Surface Science*. January 2011, pp 1893–1897.

(202) Zaumseil, P. High-Resolution Characterization of the Forbidden Si 200 and Si 222 Reflections. 2015, 5.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

(203) Fakhouri, H.; Salem, D. B.; Carton, O.; Pulpytel, J.; Arefi-Khonsari, F. Highly Efficient Photocatalytic TiO_2 Coatings Deposited by Open Air Atmospheric Pressure Plasma Jet with Aerosolized TTIP Precursor. *Journal of Physics D: Applied Physics*. July 2, 2014.

(204) Spurr, R. A.; Myers, Howard. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. *Analytical Chemistry*. May 1, 1957, pp 760–762.

(205) Hanaor, D. A. H.; Sorrell, C. C. Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation. *Journal of Materials Science*. February 2011, pp 855–874.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Annexes

Annexe 1. Fonctions de partition Z(T) 187
Annexe 2. Calculs des nombres de Reynolds 189
Annexe 3. Détermination des flux thermiques transférés aux substrats 191

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Annexe 1. Fonctions de partition Z(T)

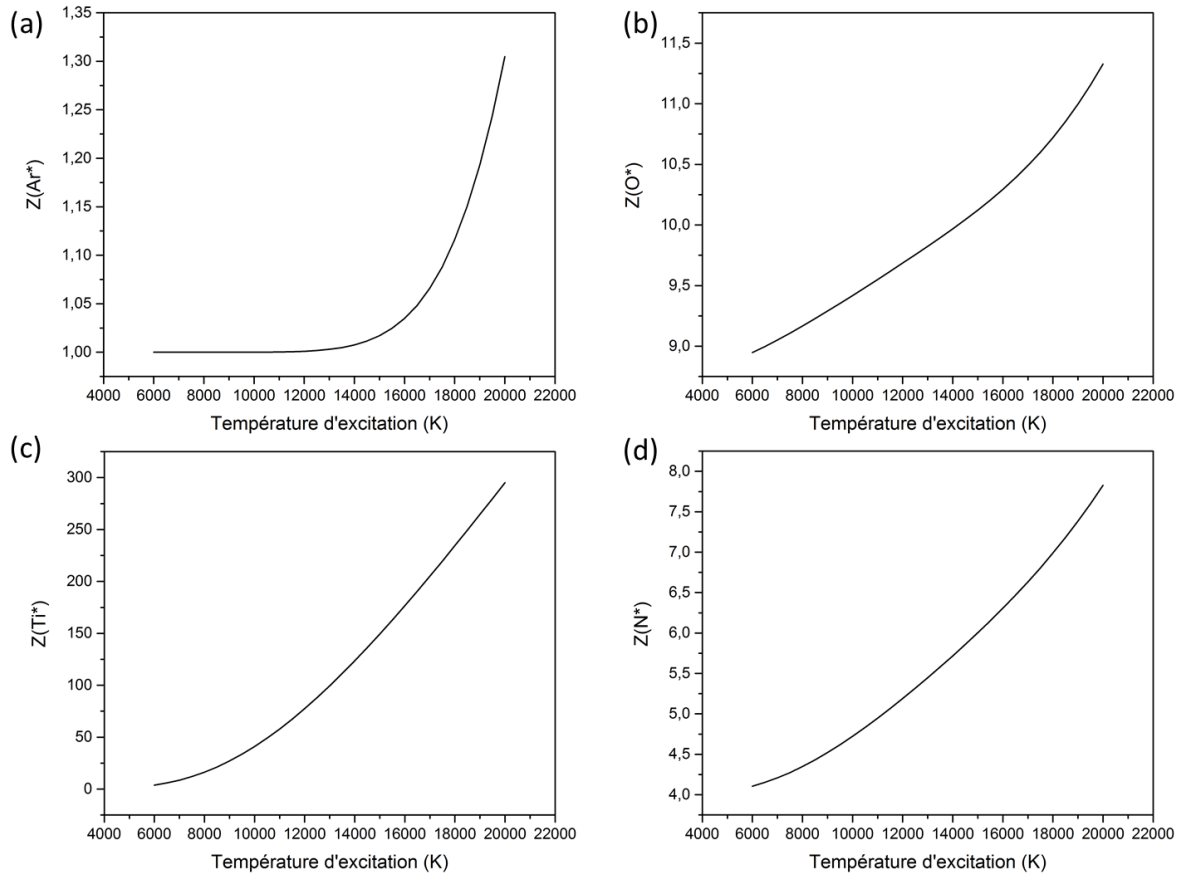


Figure 1 : Fonctions de partition Z(T) des espèces atomiques (a) Ar*, (b) O*, (c) Ti* et (d) N*, en fonction de la température d'excitation. D'après la base de données du NIST.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Annexe 2. Calculs des nombres de Reynolds

Tableau 1 : Nombres de Reynolds calculés à partir des températures de gaz déterminées par ajustement de la bande moléculaire $N_2^{+\cdot}$

Diamètre tuyère =2 mm	**420 W-17 slpm**	**250 W- 17 slpm**
Température mesurée T_1 (K)	3650	3190
Masse volumique à T_1 (kg/m^3)	0.133	0.15213
Viscosité dynamique à T_1	0.0001375	0.00012556
Vitesse du gaz à T_1	1210	1060
Nombre de Reynolds	**2340**	**2520**

Tableau 2 : Nombres de Reynolds calculés à partir des températures de gaz déterminées par ajustement du spectre tronqué 360-380 nm.

Diamètre tuyère =2 mm	**420 W-17 slpm**	**250 W-17 slpm**
Température mesurée T_1 (K)	2300	1600
Masse volumique à T_1 (kg/m^3)	0.211669	0.300
Viscosité dynamique à T_1	0.00009899	0.000077
Vitesse du gaz à T_1	760	530
Nombre de Reynolds	**3300**	**3050**

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Annexe 3. Détermination des flux thermiques transférés aux substrats

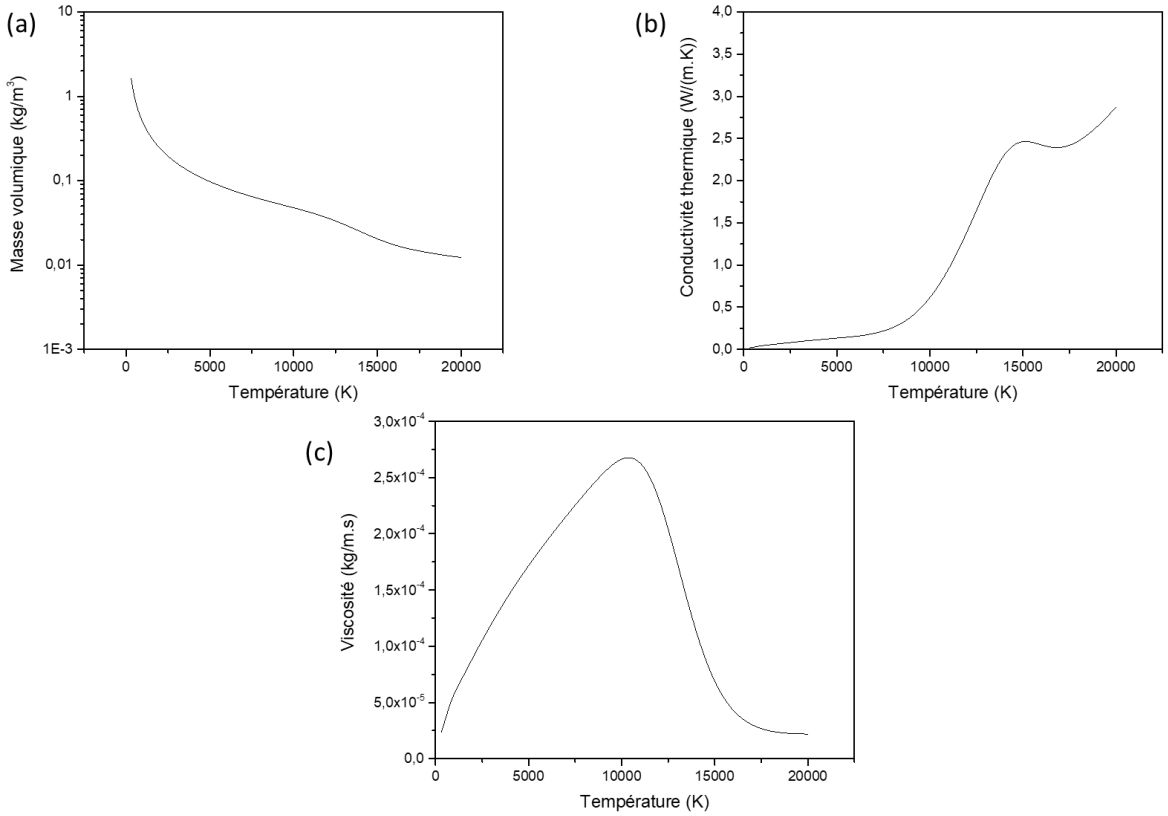


Figure 2 : Évolution de (a) la masse volumique, (b) la conductivité thermique et (c) la viscosité de l'argon en fonction de la température

Tableau 3 : Flux thermiques calculés à partir des températures de gaz déterminées par ajustement de la bande moléculaire $N_2^{+\cdot}$

Diamètre tuyère =2 mm	**420 W-17 slpm**
Température mesurée T_1 (K)	3900
Masse volumique à T_1 (kg/m^3)	0.1248
Viscosité dynamique à T_1	0.0001375
Conductivité thermique à T1 (W/m.K)	0.11296
Vitesse du gaz à T_1 (m/s)	1290
Épaisseur de la couche limite (µm)	130
Flux transféré au substrat (W/cm^2), diamètre supposé du jet à l'impact ϕ_{jet} = 3 mm	240 ± 20
Flux transféré au substrat (W/cm^2), diamètre supposé du jet à l'impact ϕ_{jet} = 4 mm	155 ± 20

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Tableau 4 : Flux thermiques calculés à partir des températures de gaz déterminées par ajustement du spectre tronqué 360-380 nm.

Diamètre tuyère =2 mm	**420 W-17 slpm**
Température mesurée T_1 (K)	2200
Masse volumique à T_1 (kg/m^3)	0.221
Viscosité dynamique à T_1	0.0000951
Conductivité thermique à T1 (W/m.K)	0.0748
Vitesse du gaz à T_1 (m/s)	730
Épaisseur de la couche limite (µm)	95
Flux transféré au substrat (W/cm^2), diamètre supposé du jet à l'impact ϕ_{jet} = 3 mm	95 ± 20
Flux transféré au substrat (W/cm^2, diamètre supposé du jet à l'impact ϕ_{jet} = 4 mm	70 ± 20

Tableau 5 : Flux thermiques calculés à partir des températures de gaz et d'excitation déterminées par ajustement du spectre tronqué 360-380 nm.

Diamètre tuyère =2 mm	**420 W-17 slpm**
Température de rotation mesurée T_1 (K)	2200
Température d'excitation mesurée T_1 (K)	8000
Déséquilibre thermique	$\theta = 3.5$
Masse volumique à T_e (kg/m^3)	0.212
Viscosité dynamique à Te	0.0000984
Conductivité thermique à T1 (W/m.K)	0.07812
Vitesse du gaz à T_1 (m/s)	760
Épaisseur de la couche limite (µm)	93
Flux transféré au substrat (W/cm^2), diamètre supposé du jet à l'impact ϕ_{jet} = 3 mm	90 ± 20
Flux transféré au substrat (W/cm^2), diamètre supposé du jet à l'impact ϕ_{jet} = 4 mm	66 ± 20

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Étude de l'utilisation d'une torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique pour l'inactivation de bactéries

La Torche à Injection Axiale (TIA) a été utilisée pour inactiver des micro-organismes sans effet thermique grâce aux espèces et aux UV du plasma. Pour compléter ce procédé d'inactivation, des couches minces de TiO_2 aux propriétés photocatalytiques ont été élaborées par PECVD avec cette même source. En parallèle, une analyse du plasma par spectroscopie d'émission optique et la détermination de la température de surface du substrat ont été réalisées. Le plasma a été analysé sans et avec le précurseur de titane et avec un substrat dans l'axe de la décharge pour être le plus proche possible des conditions de dépôt. Les températures d'excitation et du gaz sont respectivement comprises entre 7000 à 9500 K et 2700 à 3700 K. Ces températures importantes produisent un transfert thermique vers le substrat. Suivant les conditions opératoires, les températures de surface du substrat mesurées sont comprises entre 110 à 320 °C. Des essais d'inactivation bactérienne par plasma ont été réalisés sur gélose afin d'évaluer l'effet des paramètres opératoires de la TIA sur l'efficacité du traitement. Les températures de surface mesurées ont pu être liées au diagramme de microstructure des couches minces de TiO_2. Lorsque la température de surface du substrat augmente, la proportion de la phase rutile augmente également jusqu'à atteindre 30 % dans cette étude. Ce diagramme de microstructure a permis de sélectionner quelques dépôts pour en évaluer l'activité photocatalytique. La dégradation totale de l'acide stéarique, utilisé comme polluant, a été obtenue en 40 minutes. Le dépôt de TiO_2 avec la plus grande activité photocatalytique a été utilisée pour couplé son action à la désinfection par plasma, 4,2 Log d'abattement ont ainsi pu être atteints.

Mots-clés : Torche à Injection Axiale, pression atmosphérique, spectroscopie d'émission optique, PECVD, couches minces, dioxyde de titane, désinfection, Escherichia coli

Study of the use of a microwave plasma torch at atmospheric pressure for the inactivation of bacteria

The Axial Injection Torch has been used to inactivate microorganisms without thermal effect thanks to the species and UV of the plasma. In order to complete this inactivation process, TiO_2 thin layers with photocatalytic properties were produced by PECVD using this same source. An analysis of the plasma by optical emission spectroscopy and the determination of the surface temperature of the substrate were carried out. The plasma was analysed with and without the titanium precursor, also with a substrate in the axis of the discharge to be as close as possible to the deposition conditions. The excitation and gas temperatures are respectively between 7000 to 9500 K and 2700 to 3700 K. These high temperatures produce heat transfer to the substrate. Depending on the operating conditions, the measured substrate surface temperatures are between 110 and 320°C. Bacterial inactivation tests by plasma were carried out on agar in order to evaluate the effect of the operating parameters of the TIA on the efficacy of the treatment. The surface temperatures measured could be linked to the microstructure diagram of the TiO_2 thin layers. When the surface temperature of the substrate increases, the proportion of the rutile phase also increases up to 30% in this study. This microstructure diagram made it possible to select a few thin layers to evaluate their photocatalytic activity. The total degradation of stearic acid, used to simulate a pollutant, was reached in 40 minutes. The thin layer of TiO_2 with the greatest photocatalytic activity was used to couple its action to plasma disinfection, 4.2 Log reduction could be achieved.

Keywords : Axial Injection Torch, atmospheric pressure, optical emission spectroscopy, PECVD, thin films, titanium dioxide, disinfection, Escherichia coli