

Université de Montréal

**Étude de la dynamique de croissance de revêtements
nanostructurés multifonctionnels sur le bois par plasmas
froids à la pression atmosphérique**

par

Olivier Levasseur

Département de Physique
Faculté des Arts et Sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Philosophiæ Doctor (Ph.D.) en Physique

Décembre 2016

© Olivier Levasseur, 2016

Université de Montréal
Faculté des Études Supérieures

Cette thèse intitulée :

**Étude de la dynamique de croissance de revêtements
nanostructurés multifonctionnels sur le bois par plasmas
froids à la pression atmosphérique**

par
Olivier Levasseur

a été évaluée par le jury composé des personnes suivantes :

Mme Joëlle Margot	Présidente du jury
M. Luc Stafford	Directeur de recherche
M. Nicolas Gherardi	Co-directeur de recherche
M. Ludvik Martinu	Membre du jury
M. Jayr Amorim Filho	Examineur externe
Mme Roxane Maranger	Représentante du doyen

Résumé

L'objectif de cette thèse est de réaliser une étude fondamentale de pointe des plasmas destinés au dépôt de revêtements nanostructurés fonctionnels sur le bois. Un accent particulier est porté sur les décharges à barrière diélectrique (DBD) à la pression atmosphérique qui ne nécessitent aucun système à vide coûteux et qui s'allient donc plus facilement avec une approche industrielle de production à la chaîne. Tout au long de nos recherches, nous avons réalisé que les dépôts sur substrats de bois présentent beaucoup plus de défis scientifiques et technologiques que les procédés sur substrats conventionnels. Ceci s'explique notamment par la micro et nanostructure tout à fait unique de ce matériau qui modifie non seulement les propriétés physico-chimiques du plasma mais aussi la dynamique de croissance des couches minces.

Dans ce contexte, à partir de mesures électriques et spectroscopiques couplées aux prédictions d'un modèle collisionnel-radiatif, nous avons d'abord pu étudier l'influence de la présence de substrats de bois sur la physique des DBD. Dans le cas du plasma d'hélium, nous avons notamment mesuré les effets du dégazage du substrat sur l'évolution de la température des électrons et de la densité des atomes dans un niveau métastable. Nous avons aussi démontré que la décharge pouvait se « localiser » sur certaines régions du substrat, un effet attribué à des variations spatiales de densité d'atomes dans le substrat qui influencent directement la tension appliquée localement au gaz, et par conséquent, les valeurs locales du courant de décharge. Par la suite, nous avons étudié l'ajout d'un précurseur organosilicié dans le plasma pour le dépôt chimique en phase vapeur. Nous avons noté que la surface devient hautement hydrophobe avec des angles de contacts supérieurs à 130° dû au dépôt de fragments organosiliciés. De plus, ces revêtements présentent une excellente stabilité dimensionnelle, un résultat fort prometteur pour les applications. En présence d'effets de dégazage, nous avons toutefois noté que les revêtements présentaient une couche interfaciale de SiO_x , ouvrant ainsi la voie au dépôt de revêtements multifonctionnels : des propriétés barrières données par la couche de SiO_x et des propriétés hydrophobes fournies par la couche SiOCH . Finalement, nous avons tenté d'intégrer ce savoir et savoir-faire dans le domaine des plasmas froids à la pression atmosphérique pour

développer des revêtements en configuration de jet de plasma plutôt que par exposition directe au plasma.

Mots-clés : Décharge à barrière diélectrique, plasmas à la pression atmosphérique, modèle collisionnel-radiatif, revêtements multifonctionnels, bois

Abstract

The objective of this thesis is to achieve advanced fundamental study of plasmas aimed at the deposition of functional nanostructured coatings on wood. A particular emphasis is placed on dielectric barrier discharges (DBD) at atmospheric pressure that do not require expensive vacuum systems and therefore are more easily combined with an industrial approach of production chain. Throughout our research, we realized that the deposits on wood substrates present much more scientific and technological challenges than processes on conventional substrates. This can be explained by the micro and nanostructure, quite unique to this material that not only changes the physical and chemical properties of the plasma but also the thin films growth dynamics.

In this context, from electrical and spectroscopic measurements, coupled with predictions of a collisional-radiative model, we first studied the influence of the presence of wood substrates on the physics of DBD. In the case of the helium plasma, we measured the outgassing effects of the substrate on the evolution of the electron temperature and the number density of atoms in a metastable level. We further demonstrated that the discharge could "localize" on some regions of the substrate, an effect attributed to spatial variations in the atom density of the substrate which directly influence the voltage applied locally to the gas, and consequently, the local values of the discharge current. Subsequently, we studied the addition of an organosilicon precursor in the plasma for plasma-enhanced chemical vapor deposition. We noted that the surface becomes highly hydrophobic with contact angles greater than 130° due to the deposition of organosilicon fragments. In addition, these coatings exhibit excellent dimensional stability, a result very promising for applications. In the presence of outgassing effects, however, we noted that the coatings exhibited an interfacial SiO_x layer, paving the way for multifunctional coatings: barrier properties of the SiO_x layer and hydrophobic properties provided by the topmost SiOCH layer. Finally, we attempted to integrate this knowledge and expertise in the field of cold plasma at atmospheric pressure to develop plasma jet configuration coatings rather than by direct exposure to the plasma.

Keywords: Dielectric barrier discharge, atmospheric-pressure plasmas, collisional-radiative model, multifunctional coatings, wood

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Bibliographie de l'introduction générale.....	4

CHAPITRE I

Propriétés physico-chimiques du bois et revue des techniques de modification.....	5
1.1 Structure interne du bois	5
1.2 Vieillissement du bois.....	6
1.3 Méthodes usuelles de traitement du bois	9
1.3.1 Sablage	9
1.3.2 Revêtements aqueux.....	9
1.3.3 Torréfaction	10
1.3.4 Plasmas froids.....	11
1.4 Activation de surfaces de bois par plasma.....	14
1.4.1 Exemples de traitement d'activation de surfaces de bois.....	14
1.4.2 Comparaison entre sablage et traitement par plasma	16
1.4.3 Effets d'oxydation	18
1.4.4 Rôle des photons UV	19
1.4.5 Lien entre la mouillabilité et l'adhésion	22
1.5 Dépôts par plasma de couches minces sur le bois	24
1.5.1 Principes généraux du dépôt de couches minces par plasma	24
1.5.2 Exemples de traitement	28
1.6 Conclusion	33
Bibliographie du chapitre I	35

CHAPITRE II

Dispositifs expérimentaux et méthodes de caractérisation	43
2.1 Introduction.....	43

2.2	Présentation des enceintes plasma	43
2.2.1	DBD en configuration plan-plan sous atmosphère contrôlée	43
2.2.2	DBD en configuration jet ouvert à l'air ambiant	47
2.3	Diagnostics de la décharge	49
2.3.1	Mesures courant-tension	50
2.3.2	Comportement électrique d'une DBD	54
2.3.3	Spectroscopie d'émission optique	58
2.4	Substrats et méthodes de préparation	61
2.5	Caractérisation de surface	64
2.6	Conclusion	65
	Bibliographie du chapitre II	66

CHAPITRE III

	Propriétés physiques des DBD avec et sans substrat de bois	68
3.1	Introduction	68
3.2	Article 1 : Étude électrique et spectroscopique du plasma d'hélium créé par barrière diélectrique à la pression atmosphérique	69
3.3	Article 2 : Propriétés du plasma d'hélium en présence d'échantillons de bois non dégazés	94
3.4	Article 3 : Propriétés d'un plasma d'hélium en présence d'échantillons de bois structurellement inhomogènes	112
3.5	Conclusion	130

CHAPITRE IV

	Revêtements fonctionnels déposés sur bois par plasmas à la pression atmosphérique ...	132
4.1	Introduction	132
4.2	Article 4 : Revêtements hydrophobes sur bois déposés par plasma à la pression atmosphérique	133
4.3	Article 5 : Dépôt de revêtement par plasma à la pression atmosphérique en présence d'échantillons de bois non dégazés	155

4.4	Analyses complémentaires.....	177
4.4.1	Propriétés optiques des couches minces.....	177
4.4.2	Adhésion des couches minces	179
4.4.3	Analyse microscopique des couches minces.....	181
4.5	Conclusion	186
	Bibliographie du chapitre IV.....	188

CHAPITRE V

Revêtements fluorocarbonés déposés sur bois par DBD en configuration de jet de post décharge.....189

5.1	Introduction.....	189
5.2	Article 6 : Dépôt de revêtements hydrophobes par post décharge à la pression atmosphérique.....	190

CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....212

	Perspectives au niveau de la physique des plasmas à la pression atmosphérique.....	215
	Perspectives au niveau des dépôts par plasma	218

Annexe I : Contribution de l'auteur aux articles scientifiques présentés..... i

Liste des tableaux

CHAPITRE III

Tableau 3.4.1 Physiological properties and electrical characteristics of the Douglas pine samples presented in Fig. 2B and 2C. Relative permittivity and resistivity for early and late wood sections are included **p.122**

CHAPITRE IV

Tableau 4.2.1 Influence of the operating conditions on the WCA of sugar maple and black spruce wood surfaces. Measurements were performed immediately after the plasma treatment..... **p.145**

Tableau 4.2.2 Atomic composition (in %) of alumina and sugar maple samples before and after treatment in He-HMDSO (100 ppm) plasmas..... **p.150**

Tableau 4.3.1 Influence of the treatment time, t , on the atomic composition (at .%) of sugar maple samples treated in a N₂-HMDSO discharge. Measurements were performed immediately after the plasma treatment. Values for untreated and outgassed samples are shown for comparison..... **p.171**

Liste des figures

CHAPITRE I

Figure 1.1	Composantes primaires du bois. A: Unité de base de la cellulose (cellobiose) B: Exemple d'hémicellulose C: Exemple de lignine p.5
Figure 1.2	Diminution de la mouillabilité de surfaces de Sapin Douglas et de Séquoia en fonction du temps de vieillissement p.7
Figure 1.3	Spectres d'absorption optique du bois (a) , de la lignine (b) et de la cellulose (c) p.9
Figure 1.4	Influence de la température de torréfaction sur la mouillabilité du sapin . p.11
Figure 1.5	Diverses configurations de décharges à barrière diélectrique : plan-plan (a) , plan simple (b) et cylindrique (c) p.13
Figure 1.6	Mouillabilité du sapin suite à l'exposition à divers gaz plasmagènes à la PA p.15
Figure 1.7	Mouillabilité du pin, de l'iroko et du chêne suite à divers traitements de surface..... p.17
Figure 1.8	Coupes transverses de séquoia à feuilles d'if avant traitement plasma (a) , après exposition à un plasma de vapeur d'eau pour 1333s (c) et agrandissement de la lamelle moyenne non affectée par l'exposition au plasma (f) p.18
Figure 1.9	Partie polaire de l'énergie de surface du hêtre, du chêne, de l'épinette et du pin de l'Orégon : surfaces vieilles, sablées, traitées par plasma et sablées puis traitées par plasma p.19
Figure 1.10	Évolution de l'angle de contact suite au dépôt d'une goutte d'eau après exposition de surfaces d'érable à sucre à une post-décharge en flux d'une DBD dans N_2 et dans N_2/O_2 p.20
Figure 1.11	Spectres d'émission optique d'une décharge à barrière diélectrique dans des mélanges N_2 et O_2 p.21

Figure 1.12	Effet de l'ajout d'oxygène sur le comportement d'une DBD d'azote. A: Décharge homogène dans une DBD d'azote pur versus filamentaire suite à l'ajout d'oxygène. B: Effet de l'ajout d'oxygène sur la température du gaz (température rotationnelle) p.22
Figure 1.13	Spectres ATR-FTIR de la composition chimique des couches déposées à partir de plasmas Ar/HMDSO à basse pression (LP) et à pression atmosphérique (AP) et composition chimique du HMDSO pour référence p.25
Figure 1.14	Mécanismes dominants de fragmentation proposés pour le HMDSO à pression réduite (a) et à la pression atmosphérique (b) p.26
Figure 1.15	Dynamique de dépôt dans des DBD à la PA entretenues dans des mélanges Ar/MDSO/O ₂ p.28
Figure 1.16	Spectre ATR-FTIR différentiel (soustraction du spectre de la surface non traitée à celui de la surface traitée) d'une surface de pin jaune suite à un dépôt de 10 minutes par plasma contenant du HMDSO p.29
Figure 1.17	Mouillabilité de surface du pin jaune suivant l'exposition à un plasma basse pression de HMDSO pour 0, 1, 5 et 10 minutes à une puissance de 150W (points ronds) ou 250W (points carrés). Les points reliés par des traits pleins représentent des mesures directement après traitement, alors que ceux reliés par pointillés représentent des mesures 4 mois suivant le traitement..... p.30
Figure 1.18	Spectre d'émission optique d'une DBD d'hélium en présence de bois p.31
Figure 1.19	Schéma d'un générateur de jet plasma..... p.32

CHAPITRE II

Figure 2.1	A: Schéma du réacteur DBD à la pression atmosphérique fonctionnant sous atmosphère contrôlée avec un échantillon de bois placé sur l'électrode inférieure. B: Représentation tridimensionnelle du support à électrodes et de la position du diffuseur ainsi que des cales en verre permettant, entre autres, de tenir les électrodes en place p.44
Figure 2.2	Schéma de fonctionnement d'un évaporateur (CEM) et des débitmètres associés p.45

Figure 2.3	Représentation tridimensionnelle des électrodes d'argent de la DBD en configuration plan-plan opérant sous atmosphère contrôlée. Celles-ci sont peintes directement à la surface des diélectriques en alumine p.46
Figure 2.4	Schéma en coupe du système ATMOS utilisé pour les dépôts en jet de post décharge (§5.2)..... p.48
Figure 2.5	Circuit équivalent typique d'une DBD. La décharge allumée correspond à la résistance variable, R_g , en parallèle avec la capacitance au gaz, C_g . La capacité C_d représente soit la capacitance équivalente des deux diélectriques ou encore de la capacitance équivalente des diélectriques et de l'échantillon posé sur l'électrode inférieure, le cas échéant. Finalement, C_p représente la capacitance parasite du système..... p.50
Figure 2.6	Caractéristiques électriques typiques mesurées (V_a, I_m) et traitées (V_g, I_c) pour une décharge luminescente entretenue en hélium à 12,0 kHz et 1,90 kV _{C-C} p.53
Figure 2.7	Exemple de figure de Lissajous pour une décharge à barrière diélectrique d'azote à la pression atmosphérique..... p.54
Figure 2.8	A : Relation entre la densité de courant et la tension au gaz pour un plasma DC de néon à une pression de 1 Torr. B : Relation entre la tension appliquée au gaz, le courant de décharge et la température des électrons d'une DBD d'hélium pur à la pression atmosphérique..... p.55
Figure 2.9	Configuration spatiale (zones) d'une décharge luminescente en courant continu p.56
Figure 2.10	A : Évolution spatio-temporelle du champ électrique avec le pic de courant d'une décharge à barrière diélectrique d'hélium. B : Évolution spatiale du champ électrique et des densités d'ions et d'électrons calculées au maximum du courant de décharge d'une DBD d'hélium..... p.57
Figure 2.11	Spectre d'émission optique intégré pour une DBD d'hélium pur. Un spectre de la même décharge en présence de dégazage provenant d'un échantillon de bois est également présenté (pointillés)..... p.59

Figure 2.12	Spectre d'émission optique intégré pour une DBD d'azote pur. Un spectre de la même décharge en présence de dégazage provenant d'un échantillon de bois est également présenté (pointillés) p.60
Figure 2.13	Coupes microtomées du plan transversal de l'érable à sucre (A) et du sapin Douglas (B) illustrant la distribution des bois de printemps et d'été sur chaque essence..... p.62
Figure 2.14	Dimensions des deux types d'échantillons étudiés dans le cadre de cette thèse : bois massif et coupes microtomées. Dans le cas du bois massif, plusieurs espèces de bois ont été considérées : érable à sucre, épinette noire et sapin Douglas..... p.64

CHAPITRE III

Figure 3.2.1	Schematic of the atmospheric-pressure DBD reactor operated in nominally pure He with the wood sample placed on the bottom electrode. OES measurements were performed along the discharge axis (line-integrated values)..... p.73
Figure 3.2.2	Equivalent circuit used to obtain electrical properties of DBDs. The discharge is represented as a variable impedance in parallel of the gas gap. C_g is the gas capacitance. C_p is the stray capacitance. The capacitance C_{sd} is the equivalent capacitance of Al_2O_3 capacitance and wood capacitance in series..... p.75
Figure 3.2.3	Typical emission spectrum from nominally pure He plasmas showing emission lines from He $n = 3$ states as well as emission lines and bands from impurities (N_2 , N_2^+ , H, O, and OH) p.76
Figure 3.2.4	Framework of the collisional-radiative model used to simulate the populations of He $n = 3$ states as a function of the electron temperature (assuming Maxwellian EEDF) and metastable-to-ground number density ratio..... p.77
Figure 3.2.5	Relative contribution from stepwise over ground state excitation of He $3D$ state as a function of the electron temperature for various metastable-to-ground number density ratios p.80

Figure 3.2.6 Influence of the electron temperature on the line ratios from triplet states (587.5nm-to-706.5nm) and singlet states (667.8nm-to-728.1nm) obtained from the model. Calculations were performed by assuming that stepwise excitation of He $n = 3$ states dominate electron-impact excitation on ground state He atoms (see text). The experimental data obtained from cycle-averaged OES spectra for a 4 mm gap after correction for the optical response of the monochromator and detector are also shown for comparison. The dash zone represents the match between simulations and experimental data **p.82**

Figure 3.2.7 Time-resolved emission intensities from He-706.5 nm and O-777 nm for a discharge gap of 1 mm. The discharge current (obtained after removal of the displacement current from the total measured current) is also shown for comparison **p.84**

Figure 3.2.8 Time-resolved line ratios from triplet states (587.5nm-to-706.5nm) and singlet states (667.8nm-to-728.1nm) for a discharge gap of 1 mm. The discharge current (obtained after removal of the displacement current from the total measured current) is also shown for comparison **p.85**

Figure 3.2.9 Time-resolved electron temperatures obtained from the combination of OES and CR model for discharge gaps of 1 mm and 4 mm. Calculations were performed assuming either stepwise excitation on He metastable atoms (open symbols) or electron-impact excitation on ground state He atoms (full symbols) as the dominant creation mechanism of He $n = 3$ states. The absolute value of the discharge current for a discharge gap of 1 mm is also shown for comparison **p.86**

Figure 3.2.10 Correlation between the gas voltage, the discharge current and the electron temperature for a discharge gap of 1 mm. *Zone I* corresponds to the non-self-sustained discharge; *Zone II* refers to the Townsend regime; *Zone III* corresponds to the Townsend-to-glow transition, and *Zone IV* refers to the discharge extinction regime..... **p.87**

Figure 3.3.1 Schematic of the atmospheric-pressure dielectric barrier discharge used to examine outgassing effects of wood..... **p.98**

Figure 3.3.2	Current-voltage characteristics of the discharge measured after 2 and 60 min of discharge operation time (or outgassing time) on a non-previously-outgassed wood sample. Operating frequency and peak-to-peak voltage are kept constant at 12 kHz and 4.0 kV.....	p.100
Figure 3.3.3	Time-evolution of OES spectra from He discharges in presence of wood samples	p.101
Figure 3.3.4	A: Influence of discharge operation time (or outgassing time) on the He-588-to-He-707 and He-668-to-He-728 nm emission intensity ratios. B: Influence of discharge operation time (or outgassing time) on the number density of He metastable atoms and electron temperature. Except for the rightmost values obtained for a fully outgassed wood sample (shown for comparison), the discharge is ignited on a non-previously-outgassed wood sample.....	p.102
Figure 3.3.5	N_2^+ -over- N_2 band head intensity ratio ($I_{391/337}$) as a function of plasma treatment time (or outgassing time). The conditions are the same than in Figure 4.....	p.104
Figure 3.3.6	Evolution of A: the electron temperature and B: the number density of He metastable atoms (He 2 2^3S) with injection of controlled amounts of N_2 , O_2 and dry air in a nominally pure He plasma with a fully outgassed wood sample placed on the bottom electrode.....	p.105
Figure 3.3.7	Estimation of the amount of impurities released from the wood sample. Those data were obtained from the comparison of Figs. 4 and 6.....	p.106
Figure 3.4.1	Position of the optical fibre and digital camera with respect to the plasma emission, wood fiber orientation, and gas flow direction.....	p.116
Figure 3.4.2	Spatial distribution of the helium plasma in presence of a sugar maple substrate (A) and Douglas pine samples with tight (B) and wide (C) late and early wood sections	p.117
Figure 3.4.3	Current–voltage characteristics from the helium discharge in presence of the wood samples presented on Fig. 2. The current peaks were higher for the sugar maple sample (A) than for the Douglas pine samples (B and C), In addition, for Douglas pine, the current peaks were higher on samples with lower	

proportions of early versus late wood sections. Current peaks further appear at a higher applied voltage for sugar maple (A) than for samples B and C. Part of this shift is ascribed to variation of the equivalent capacitance of the circuit (see Table 1). Note that the gas voltage (not applied voltage) required for breakdown is obviously only dependant on the nature of the gas and the distance between the two electrodes. It is therefore approximately the same for all samples..... **p.118**

Figure 3.4.4 Typical time-integrated plasma emission from a helium plasma with the Douglas pine substrate presented in figure 2C **p.119**

Figure 3.4.5 Spatial evolution of : **A)** the He-707 nm line intensity and **B)** the average electron temperature for the sugar maple and Douglas pine samples displayed in Figs. 2A and 2C. Position 0 corresponds to the centre of the discharge zone **p.120**

Figure 3.4.6 Surface potential decay on early and late wood zones of the Douglas pine sample..... **p.121**

Figure 3.4.7 Measured and simulated I-V characteristics for a pure He plasma in presence of a Douglas pine sample. Applied voltage: 3.5 kV_{pk-pk} at 12 kHz..... **p.124**

Figure 3.4.8 Simulated distribution of the discharge current over a fictional substrate with : **A)** sine modulated relative permittivity (max 5.3 for late wood and min 2.4 for early wood) and **B)** sine modulated resistivity (max $8.5 \times 10^{11} \Omega\text{m}$ for late wood and min $4.7 \times 10^{11} \Omega\text{m}$ for early wood). **p.125**

CHAPITRE IV

Figure 4.2.1 Schematic of the atmospheric-pressure dielectric barrier discharge used for the growth of functional coatings on wood surfaces **p.137**

Figure 4.2.2 Current–voltage characteristics from **(A)** He discharge with a glass substrate, **(B)** He discharge with a non-degassed sugar maple sample, **(C)** He discharge with 100ppm of MDSO and a glass substrate and **(D)** He discharge with 100 ppm of HMDSO and a non-degassed sugar maple sample. Operating

	frequency and peak-to-peak voltage are the same for both materials and for both He and He/HMDSO plasmas.....	p.141
Figure 4.2.3	Time-integrated plasma emission from a He plasma with a non-degassed sugar maple substrate as a function of plasma exposure time. The operating conditions are the same than in Fig. 2	p.142
Figure 4.2.4	Dynamics of the wetting process on sugar maple wood samples exposed to He and He/HMDSO (100 ppm) plasmas for 4 minutes. WCAs from raw and freshly-sanded sugar maple samples are also shown for comparison	p.144
Figure 4.2.5	Evolution of the WCA following natural aging under uncontrolled conditions of sugar maple samples treated for 15 s, 30 s and 4 mins in a He/HMDSO (100 ppm) plasma	p.146
Figure 4.2.6	(A) Influence of the plasma exposure time on the ATR-FTIR spectra (after baseline subtraction) from sugar maple samples exposed to He/HMDSO (100ppm) plasmas. The spectrum of untreated sugar maple is also shown for comparison. (B) Comparison of the ATR-FTIR spectra of He/HMDSO (100ppm) plasma-treated sugar maple as a function of treatment time ..	p.147
Figure 4.2.7	Comparison of the ATR-FTIR spectra (after baseline subtraction) from alumina and sugar maple wood samples exposed to He/HMDSO (100 ppm) plasmas for 4 minutes. The ATR-FTIR spectra from untreated samples are also shown for comparison.....	p.149
Figure 4.3.1	Comparison of the current-voltage characteristics of a N ₂ discharge with a sugar maple sample for various times ignition of the first few discharges: a) <i>t</i> =10 s and b) <i>t</i> =60 minutes. Values for outgassed sugar maple samples are also shown for comparison in c) . Operating frequency: 2 kHz, peak-to-peak voltage: 24 kV	p.162
Figure 4.3.2	Typical time- and line-integrated plasma emission spectrum from a N ₂ discharge with a non-degassed sugar maple substrate. A zoom over the 390 nm wavelength range is also presented to better illustrate the N ₂ ⁺ emission band at 391 nm. As illustrated, for this N ₂ ⁺ band, the contribution from	

surrounding N_2 bands to the emission intensity was removed using a simple linear baseline. The operating conditions are the same than in Fig. 1a... **p.163**

- Figure 4.3.3** Influence of treatment time on the intensity of the OH (309nm), N_2-C (337nm) and N_2^+ (391nm) emission bands in a N_2 discharge for sugar maple and black spruce wood samples. Values for outgassed sugar maple samples are also shown for comparison. Operating conditions are the same than in Fig. 1 **p.164**
- Figure 4.3.4** N_2^+ -391 nm-to- N_2 -337 nm bandhead intensity ratio and OH-309 nm-to- N_2 -337 nm bandhead intensity ratio as a function of exposure time to either a N_2 or $N_2/HMDSO$ (20ppm) discharge with a non-degassed sugar maple substrate **p.165**
- Figure 4.3.5** Dynamics of the wetting process on sugar maple wood samples exposed to $N_2/HMDSO$ (20 PPM) plasmas for times ranging from 1 to 60 minutes. WCAs from freshly-sanded sugar maple are also shown for comparison **p.166**
- Figure 4.3.6** Influence of the plasma exposure time on the WCA for sugar maple and black spruce wood samples exposed to $N_2/HMDSO$ (20ppm) plasmas. Operating conditions are the same than in Fig. 1 **p.168**
- Figure 4.3.7** Influence of the plasma exposure time on the ATR-FTIR spectra for outgassed sugar maple samples exposed to $N_2/HMDSO$ (20ppm) plasmas. The spectrum of untreated sugar maple is also shown for comparison. The normalization was done using the C-O band at approx. 1018 cm^{-1} . Operating conditions are the same than in Fig. 1 **p.169**
- Figure 4.3.8** Influence of treatment time on intensity ratio of $Si(CH_3)_2$ (800 cm^{-1}), CH_3 (2960 cm^{-1}) and OH (3350 cm^{-1}). ATR-FTIR bands for **a**) an outgassed sugar maple sample and **b-c**) a non-outgassed sugar maple sample. Operating conditions are the same than in Fig. 1 **p.170**
- Figure 4.3.9** Influence of treatment time on atomic concentration ratios of O-to-Si, C-to-O and C-to-Si obtained by XPS analysis for samples exposed to $N_2/HMDSO$ plasmas. Operating conditions are the same than in Fig. 1 **p.172**

- Figure 4.4.1** Transmission du spectre électromagnétique entre 200 et 800 nm à travers des couches minces de type SiO_x et SiOCH déposées par plasma à la pression atmosphérique sur silice fondue. La transmission à travers le verre et la silice fondue sont également tracées à titre de référence. **p.178**
- Figure 4.4.2** Influence du temps de traitement (proportionnel au dégazage) sur les rapports de concentration atomique O/Si, C/O et C/Si obtenues par analyse XPS sur des substrats de bois exposés à un plasma N₂/HMDSO. Le gradient chimique ainsi que les propriétés des sous-couches sont également illustrés **p.179**
- Figure 4.4.3** Force d'arrachement des couches minces déposées sur de l'érable à sucre à partir de plasmas He/HMDSO, He/HMDSO/O₂ et He/HMDSO en présence d'échantillons non dégazés. **p.180**
- Figure 4.4.4** Morphologie de surface d'échantillons d'érable à sucre suite à l'exposition à un plasma d'hélium pur **(A)** ou hélium + 3sccm O₂ **(B)**. Le plasma est entretenu par un signal de 4,0kV à 12kHz. **p.182**
- Figure 4.4.5** Agrandissements de trachéides d'érable à sucre suite à l'exposition à un plasma He/O₂. Les conditions opératoires sont les mêmes que celles de la figure 4.4.4. **p.184**
- Figure 4.4.6** Composition chimique en cellulose, lignine et hémicelluloses des parois cellulaires du bois **p.184**
- Figure 4.4.7** Morphologie de surface d'échantillons d'érable à sucre suite à l'exposition à un plasma d'hélium contenant 20 ppm de HMDSO **(A)** pendant 10 minutes, **(B)** pendant 60 minutes. Les conditions plasma sont les mêmes que celles de la figure 4.4.4. **p.185**
- Figure 4.4.8** Morphologie de surface d'échantillons d'érable à sucre près des vaisseaux suite à l'exposition à un plasma d'hélium contenant 20 ppm de HMDSO. L'agrandissement montre l'absence de dépôt à l'intérieur du vaisseau ou dans le « volume » de l'échantillon. Les conditions plasma sont les mêmes que celles de la figure 4.4.4. **p.186**

CHAPITRE V

- Figure 5.2.1** Schematics of the plane-to-plane dielectric barrier discharge used in this work. The system is open to ambient air **p.195**
- Figure 5.2.2** Current-voltage characteristics from (A) a pure argon discharge (7.5kV), (B) an Ar discharge with 1.9% C₃F₈ (10kV), (C) a pure N₂ discharge (20kV) and (D) a N₂ discharge with 1.9% C₃F₈ (20kV). Operating frequency is set at 9 kHz in all cases **p.198**
- Figure 5.2.3** Optical emission spectrum in the 225 – 350 nm region for an Ar discharge with C₃F₈ concentrations ranging from 0 to 3.6%. The applied voltage is either 7.5 or 10 kV. B: Optical emission spectrum in the 675 – 850 nm region for Ar and Ar + 3.6% C₃F₈ discharges. Operating parameters are the same than Fig. 3A **p.199**
- Figure 5.2.4** Optical emission spectrum from a nominally pure N₂ discharge in the 200 – 550 nm region. Influence of precursor injection (1.9% C₃F₈) is also shown..... **p.200**
- Figure 5.2.5** Wettability with water of sugar maple wood surfaces following exposure to Ar and Ar/C₃F₈ plasmas for various precursor concentrations and applied voltages. Values for a freshly sanded wood sample are also shown for comparison. **p.201**
- Figure 5.2.6** Wettability with water of sugar maple wood surfaces following uncontrolled ageing. The results are shown for samples treated by Ar/C₃F₈ plasmas at low (0.9%) and high (3.6%) precursor concentrations. Values for raw and aged raw wood surfaces are also shown for comparison **p.203**
- Figure 5.2.7** Wettability with water of sugar maple wood surfaces following exposure to N₂/C₃F₈ plasmas. Values for a freshly sanded sample are also shown for comparison **p.204**
- Figure 5.2.8** Survey spectra obtained from untreated and plasma-treated sugar maple wood samples. Ar plasma with 3.6% C₃F₈ and an applied voltage of 10 kV... **p.205**
- Figure 5.2.9** C1s high-resolution spectra obtained from untreated and plasma-treated sugar maple wood samples. Ar plasma with 3.6% C₃F₈ and an applied voltage of 10 kV **p.206**

CONCLUSION GÉNÉRALE

- Figure C.1** **A** : Courbe courant pour une décharge d'hélium multi-pics en présence de HMDSO. La tension appliquée au système est de 2,5 kV crête-à-crête. **B** : Comportement du courant de la décharge en fonction de la tension au gaz illustrant les divers régimes de décharge..... **p.216**
- Figure C.2** Morphologie typique des dépôts sur silice fondue à partir de plasmas He/TIPT/O₂. Les paramètres de la décharge sont 22,5 ppm de TIPT dans 3 LSM d'hélium et 30 sccm d'oxygène. La décharge est entretenue par un signal électrique appliqué de 4,0 kV à 12 kHz. L'orientation du flux gazeux est indiquée à titre de référence et des agrandissements par imagerie MEB de chacune des zones distinctes sont aussi présentés **p.217**
- Figure C.3** Transmission du spectre électromagnétique entre 200 et 800 nm à travers des couches minces de type SiO_x, SiOCH et TiO_x déposées par plasma à la pression atmosphérique sur silice fondue..... **p.219**

Liste des notations et symboles

Acronymes

AP-DBD	<i>Atmospheric-pressure DBD</i>
ATR-FTIR	<i>Attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy</i>
CR	<i>Collisionnel-radiatif / Collisionnal-radiative</i>
DBD	Décharge à barrière diélectrique
EEDF	<i>Electron energy distribution function</i>
FNS	<i>First negative system (N₂)</i>
HMDSO	Hexaméthylidisiloxane
HT	Haute tension
I-V	Courant-tension
ICCD	<i>Intensified charged-coupled device</i>
LSM	Litre standard par minute
MEB	Microscopie électronique à balayage
OES	<i>Optical emission spectroscopy</i>
PA	Pression atmosphérique
PE	Polyéthylène
PP	Polypropylène
PR	Pression réduite
SCCM	<i>standard cubic centimetre per minute</i>
SLPM	<i>Standard litre per minute</i>
SPS	<i>Second positive system (N₂)</i>
TEM	<i>Transmission electron microscopy</i>
TEOS	Orthosilicate de tétraéthyle
TIPT	Tetraisopropoxide de titane
UHP	Ultra haute pureté / <i>Ultra high purity</i>
UV	Ultraviolet
WCA	<i>Water contact angle</i>
XPS	<i>X-ray photoelectron spectrometry</i>

Symboles latins

c	Vitesse de la lumière ($3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$)
$C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Capacitance de l'alumine
$C_{\text{éq}}$	Capacitance équivalente du système
C_{g}	Capacitance du gaz
C_{p}	Capacitance parasite
C_{sd}	Capacitance des diélectriques (bois + alumine)
d	Gap gazeux entre les deux électrodes
E	Champ électrique
$f(\lambda)$	Fonction de réponse du spectromètre à une longueur d'onde donnée λ
h	Constante de Planck ($6,6256 \times 10^{-34} \text{ J s}$)
He_m	Métastables d'hélium
He_g	Hélium dans le niveau fondamental
I	Intensité
I_d	Courant de décharge
I_m	Courant mesuré
k	Taux de réaction
n	Niveau excité
n_e	Densité d'électrons
n_i	Densité d'ions
Q	Charge
T	Période du signal de la tension appliquée
T_e	Température des électrons
T_i	Température des ions
T_n	Température des neutres
V_a	Tension appliquée au système
V_{sd}	Tension aux bornes des diélectriques
V_g	Tension appliquée au gaz

Symboles grecs

ϵ_0	Permittivité diélectrique du vide ($8,85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$)
ϵ_R	Permittivité diélectrique relative
θ	Angle de contact
λ	Longueur d'onde
ν	Fréquence de collision
ρ	Résistivité
τ	Taux de décroissance du potentiel de surface

À Catherine

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Luc Stafford, pour m'avoir donné la chance de poursuivre mes études supérieures en physique des plasmas. Je le remercie pour sa disponibilité et son dévouement constant m'ayant permis de surmonter cette épreuve. Je remercie aussi chaleureusement mon co-directeur de thèse, Nicolas Gherardi, pour m'avoir accueilli au laboratoire à Toulouse, d'avoir partagé son savoir infini sur les DBD et répondu à mes nombreux courriels sur le sujet. Merci également aux membres du jury qui ont participé à l'évaluation de ce travail de thèse.

Merci aux gens de chez FPInnovations, notre partenaire industriel, de m'avoir accueilli de nombreuses fois et d'avoir apporté de précieux conseils « boisés » en plus de produire les échantillons. Merci en particulier à Pierre Blanchet, Mirela Vlad, Vincent Blanchard, Tommy Martel et Stéphane Thibeault.

Merci à Jean-Sébastien pour toutes les pièces usinées et toutes les discussions ou excursions photos, merci à Richard et Véronique pour le soutien technique au laboratoire.

Je remercie tous mes collègues de bureau ou de laboratoire au cours des années : Julien, Antoine, Germain, Amaury, Michael, Jason, Grand Vincent, Petit Vincent, Jean-Sébastien, Jacopo, Jean-Michel et Pierre. Merci à toutes les personnes qui, de loin ou de près, m'ont aidé et conseillé durant mon parcours et que j'aurais pu, par mégarde, oublier ici. Je tiens également à remercier tous mes collègues du Cégep Édouard-Montpetit qui m'ont chaleureusement accueilli alors même que je me préparais à défendre cette thèse et qui m'ont énormément aidé lors de ma première session d'enseignement. Merci à mes étudiants de m'avoir enduré lors de cette première session et de m'avoir fait découvrir le plaisir d'enseigner!

Au terme de ce parcours, je remercie finalement ceux qui me sont particulièrement chers. Merci à mes parents, Gilles et Christiane que j'aime beaucoup et qui m'ont toujours supporté. Merci à mes frères Laurent et Antoine, Véronique et la toute jeune Marianne pour les soirées de jeux ou les sorties en tous genres. Merci aussi à mes grands-parents d'avoir été présents pour moi. Merci à Diane et Robert pour leurs encouragements. Finalement, je remercie ma copine Catherine que j'aime très fort et qui m'a aidé à surmonter les moments difficiles de ce parcours en égayant mes journées et soirées de travail.

Introduction générale

L'utilisation des produits de la forêt dans les applications architecturales ou décoratives extérieures est souvent limitée par leur courte durabilité et la faible durée de vie de leur apparence. Cette situation favorise l'émergence et l'utilisation de matériaux de substitution, réduisant la part de marché des produits forestiers. Pour pouvoir demeurer concurrentiel dans l'environnement en rapide évolution qu'est l'économie mondiale, l'industrie forestière doit développer de nouveaux produits à haute valeur ajoutée plus performants et plus durables. Dans le cas du bois d'œuvre, ceci pourrait se traduire par de nouveaux traitements de finition pouvant modifier la mouillabilité de la surface, augmenter sa résistance aux rayons UV, au feu et aux attaques biologiques, ou encore améliorer ses propriétés mécaniques.

Parmi l'éventail des techniques de traitement de surfaces disponibles, celles faisant appel aux plasmas possèdent l'avantage d'être rapides, souples, relativement écologiques et se prêtant bien à l'automatisation en milieu industriel. De manière générale, les plasmas créés en laboratoire constituent des milieux hors équilibre thermodynamique (température des électrons supérieure à celle des ions et des neutres) dans lequel on retrouve des particules et des rayonnements divers susceptibles d'interagir de manière sélective avec la matière organique et inorganique. Pour cette raison, les plasmas constituent des outils exceptionnels pour une grande variété d'applications dont la modification de matériaux polymères tels que le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP), grandement utilisés dans l'industrie de l'emballage alimentaire. Dans ce type d'applications, les plasmas peuvent être utilisés pour améliorer les propriétés d'adhésion de certains revêtements comme les acrylates [1]. Les plasmas peuvent également, par le dépôt d'une couche mince, modifier leur perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau, leur coefficient de friction, leur biocompatibilité ou encore leur hydrophobicité [2-5]. Le recours aux plasmas pour la transformation secondaire du bois demeure néanmoins peu répandu (moins de 25 articles portant sur l'utilisation des plasmas à la pression atmosphérique pour la synthèse de revêtements fonctionnels sur le bois ont été publiés à ce jour).

Dans ce contexte, l'objectif de ce projet de doctorat est de réaliser une étude fondamentale de pointe des plasmas destinés au dépôt de revêtements nanostructurés fonctionnels sur le bois. Un accent particulier est porté sur les traitements réalisés dans des décharges à barrière diélectrique (DBD) à la pression atmosphérique (PA) qui ne nécessitent aucun système à vide coûteux et qui s'allient donc plus facilement avec une approche industrielle de production à la chaîne. De plus, la température des espèces neutres dans ces décharges est généralement près de 300 K, ce qui en fait un procédé compatible pour le traitement de matériaux thermosensibles comme le bois. Comme nous le verrons plus tard, les dépôts sur substrats de bois présentent beaucoup plus de défis scientifiques et technologiques que les procédés de dépôt sur substrats conventionnels. Ceci s'explique notamment par la micro et nanostructure tout à fait unique de ce matériau, en particulier au niveau de sa porosité et de son anisotropie, qui modifie non seulement les propriétés physico-chimiques des plasmas mais également la dynamique de croissance de revêtements fonctionnels. Par conséquent, nos objectifs plus spécifiques pour ce travail de thèse sont :

- (i) D'étudier l'influence de la présence de substrats de bois sur les propriétés physiques et chimiques des DBD à la pression atmosphérique;
- (ii) D'étudier la dynamique de croissance de couches minces nanostructurées sur le bois, en particulier dans le but d'ajuster ses propriétés barrières à l'eau et/ou d'augmenter sa résistance au rayonnement ultraviolet;
- (iii) D'explorer la possibilité de réaliser des dépôts de revêtements fonctionnels sur bois dans des configurations de jet de plasma plutôt que par exposition directe au plasma.

Au chapitre 1, nous présenterons, dans un premier temps, la structure interne du bois, les causes de son vieillissement, démontrant la nécessité de le traiter de manière préventive ou encore corrective, ainsi que les méthodes usuelles de restauration ou de protection des surfaces en bois. En second lieu, nous décrirons les deux principales approches basées sur les plasmas destinées à l'ajout de valeur aux produits de l'industrie forestière, à savoir, les modifications dans des plasmas « peu réactifs » permettant d'ajuster la mouillabilité de surface et la croissance

de couches minces dans des plasmas « réactifs » permettant de déposer des revêtements aux propriétés multiples.

Le chapitre 2 présentera ensuite le réacteur plasma que nous avons mis au point et caractérisé dans le cadre de cette thèse ainsi qu'un nouveau système de DBD en configuration jet que nous avons développé en fin de projet. Nous décrirons ensuite les diagnostics électriques et optiques que nous avons utilisés pour obtenir un portrait complet de l'influence des conditions opératoires sur les propriétés physico-chimiques du plasma.

Le troisième chapitre sera consacré à l'analyse des DBD en présence de substrats de bois. La majorité de nos travaux ont été réalisés sous atmosphère d'hélium; ce type de plasma étant particulièrement pratique pour observer l'émission des impuretés, il s'est avéré spécialement utile pour étudier la physique des interactions plasma-bois. Plus particulièrement, nous présenterons les résultats de nos études électriques et spectroscopiques des plasmas d'hélium en présence de substrats de bois. En plus de nous permettre de mieux comprendre l'évolution temporelle de la température et de la densité des espèces actives dans les DBD, elles nous ont aussi permis de mettre en évidence des phénomènes de dégazage et d'auto-organisation inhérents aux substrats de bois.

Une fois les propriétés physico-chimiques du plasma bien maîtrisées, nous mettrons à profit, au chapitre 4, ces connaissances pour étudier la dynamique de croissance de couches minces homogènes SiOCH_x sur bois en introduisant des précurseurs organosiliciés dans le plasma. En présence de phénomènes de dégazage, nous verrons toutefois que les couches deviennent beaucoup moins homogènes, donnant lieu à des hétérostructures de couches minces aux propriétés inédites.

Inspiré par des travaux antérieurs de l'équipe au niveau de l'activation de surfaces de bois, le chapitre cinq portera sur l'étude de la possibilité d'avoir recours à un jet de plasma issu d'une DBD plutôt qu'à une exposition directe à la DBD pour la synthèse de couches minces sur des substrats de grandes dimensions. Finalement, nous allons conclure et présenter quelques unes des perspectives émergentes de ce projet de thèse.

Bibliographie de l'introduction générale

1. Corn, S., *et al.*, *Enhancement of adhesion to polypropylene films by CF₃Cl plasma treatment*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1991. **5**(3): p. 239-245.
2. Moser, E.M. et C. Müller, *A versatile plasma technique to improve plastic materials against gas and water vapour permeation*. Journal of Materials Science, 1999. **34**: p. 349-353.
3. Hegemann, D., H. Brunner, et C. Oehr, *Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2003. **208**: p. 281-286.
4. Favia, P. et R. d'Agostino, *Plasma treatments and plasma deposition of polymers for biomedical applications*. Surface and Coatings Technology, 1998. **98**: p. 1102-1106.
5. Hegemann, D., H. Brunner, et C. Oehr, *Plasma treatment of polymers to generate stable, hydrophobic surfaces*. Plasmas and Polymers, 2001. **6**(4): p. 221-235.

Chapitre I - Propriétés physico-chimiques du bois et revue des techniques de modification

1.1. Structure interne du bois

Afin de développer des méthodes de protection efficaces du bois, il est primordial de connaître la structure interne, la composition chimique ainsi que les divers mécanismes de détérioration de ce matériau. La structure chimique des parois cellulaires du bois formant la structure interne de l'arbre est présentée à la figure 1.1 et consiste essentiellement en trois composés organiques, soit les hémicelluloses (25-40%), la lignine (20-25%), la cellulose (40-50%) ainsi qu'une relativement faible proportion d'extractibles (0-25%) pouvant prendre différentes formes (acides gras, cendres, sels, huiles, etc.).

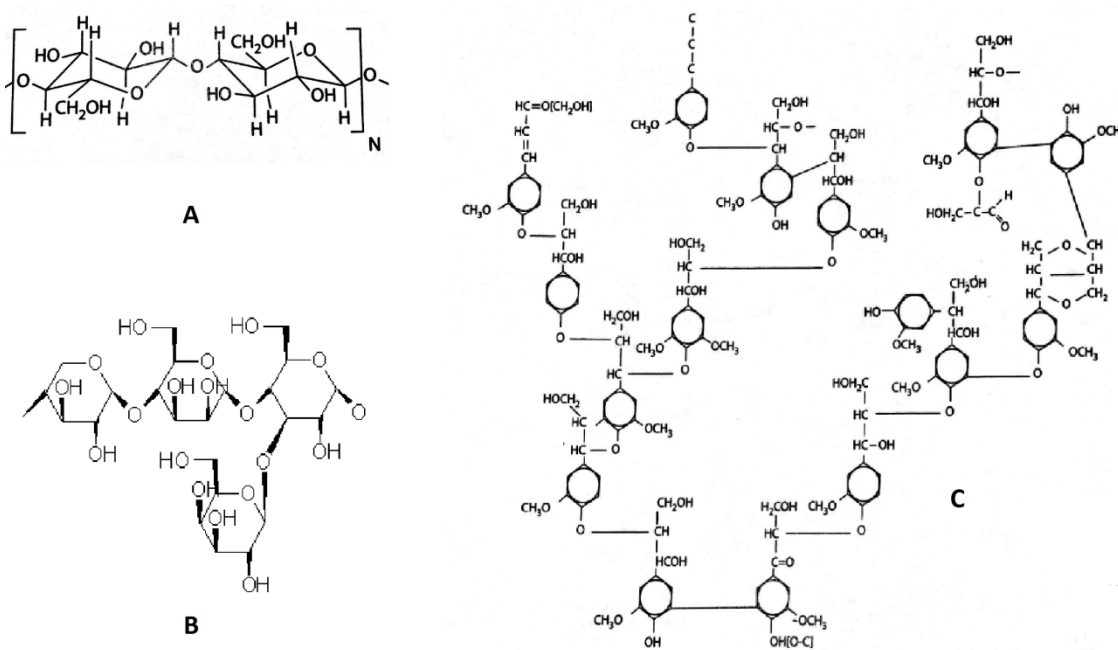


Figure 1.1 : Composantes primaires du bois. **A:** Unité de base de la cellulose (cellobiose) **B:** Exemple d'hémicellulose **C:** Exemple de lignine. Adapté de [1] et de [2].

Les hémicelluloses jouent le rôle de matrice cellulaire dans laquelle les autres éléments s'agencent, alors que la lignine sert « d'adhésif » liant les divers éléments ensemble. Pour sa

part, la cellulose est la composante la plus importante, d'une part, en termes de proportion dans la composition du bois et, d'autre part, dans son rôle au niveau des propriétés mécaniques et de l'interaction avec l'eau. L'agencement d'une cinquantaine de chaînes de cellulose permet de former des cristallites qui s'assemblent à leur tour pour former des microfibrilles constituant la majeure partie des parois cellulaires du bois. Une portion des microfibrilles est cristalline (communément appelée nano cellulose cristalline (NCC)) tandis que l'autre portion est amorphe. Toutes ces composantes s'agencent donc pour former des cellules telles que les trachéides, les plus longues du bois, représentant environ 92% de son volume et responsables du transport de la sève brute, mais surtout du support mécanique de l'arbre [3]. Il est alors facile d'imaginer qu'un simple changement au niveau de la cellulose, des hémicelluloses ou de la lignine peut modifier complètement les propriétés physiques du bois.

Cette structure chimique des différentes composantes élémentaires du bois comprend de nombreux groupements hydroxyles (-OH) lui permettant de former des liens inter- et intramoléculaires de type ponts hydrogènes, mais qui peuvent également se lier à des molécules d'eau par le même type de liaison, principalement dans les régions amorphes. C'est donc par sa grande concentration, mais aussi par son fort contenu de ces groupements hydroxyles, que la cellulose permet une forte interaction entre le bois et l'eau. Les hémicelluloses et la lignine possèdent des propriétés similaires mais dans des proportions moindres. Tous ces composés organiques du bois joueront des rôles plus ou moins importants dans le vieillissement des surfaces comme nous le verrons dans la section suivante.

1.2. Vieillessement du bois

Il est fort connu qu'une surface en bois vieillie « naturellement », c'est-à-dire sans être exposée aux intempéries (pluie, rayonnement ultraviolet, variations climatiques, etc.), présente une diminution d'adhésion avec des colles et des revêtements aqueux, due notamment à une diminution de la mouillabilité de surface, comparativement à des surfaces fraîchement coupées, sablées ou planées [4-8]. À titre d'illustration, la figure 1.2, tracée à partir des résultats de Nguyen [4], décrit le vieillissement de surface suite à la coupe de deux essences de bois : le sapin Douglas et le séquoia. Après seulement quelques jours de vieillissement naturel, les

surfaces fraîchement coupées présentent une augmentation de l'angle de contact avec l'eau (surfaces plus hydrophobes) pouvant aller jusqu'à 30 degrés. À partir de tels résultats, plusieurs auteurs ont attribué la diminution de la mouillabilité (et des propriétés d'adhésion des revêtements aqueux) au cours du vieillissement naturel à la migration des extractibles hydrophobes du volume (« bulk ») vers la surface avec le temps [9-12]. Ce processus semble toutefois insuffisant puisque même après extraction d'une grande portion d'extractibles par des procédés chimiques, la fig. 1.2 montre toujours une évolution en fonction du temps.

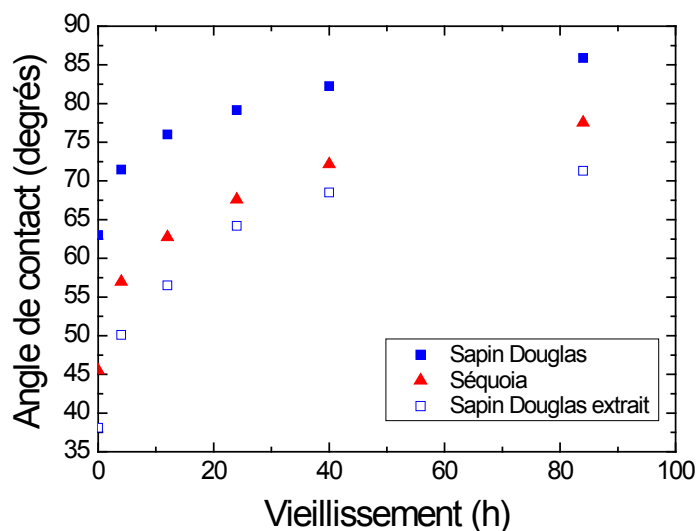


Figure 1.2 : Diminution de la mouillabilité de surface de Sapin Douglas et de Séquoia en fonction du temps de vieillissement. Tracé selon [1].

Stumbo [13] et Christiansen [14-16] ont évoqué cinq mécanismes pouvant expliquer les changements de mouillabilité et des propriétés de collage du bois (adhésion des colles et des vernis), à savoir, la migration des extractibles (hydrophobes) en surface, la réorientation moléculaire des groupes fonctionnels des hémicelluloses, la fermeture des microcavités, l'oxydation des extractibles et l'acidification de surface suite à cette oxydation des extractibles. Bien que tous ces phénomènes puissent contribuer au vieillissement de surface du bois, la migration des extractibles demeure néanmoins dans la plupart des cas le facteur le plus important [17], non seulement par la diminution inhérente de la mouillabilité qui réduit l'étalement des colles et des vernis, mais également puisqu'ils interagissent chimiquement avec les divers finis en retardant leur durcissement, en empêchant leur pénétration, en modifiant leur coloration et

en les rendant plus fragiles [18, 19]. Cet accroissement de la concentration des extractibles en surface au cours du vieillissement naturel se traduit généralement par une diminution du ratio atomique O/C puisqu'une grande proportion de ces extractibles sont sous forme d'hydrocarbures (CH_x) [8]. L'ampleur de l'interaction extractibles-revêtement dépend évidemment de l'espèce de bois puisque la structure et la composition chimique des extractibles ainsi que leur coefficient de migration vers la surface varient grandement selon la microstructure d'une espèce à l'autre. En effet, l'importance des extractibles est généralement supérieure pour les bois mous et poreux comme l'épinette et moins significative pour les bois durs et denses comme l'érable à sucre.

À ces facteurs de vieillissement naturel s'ajoutent tous les facteurs « environnementaux » dont les principaux sont le rayonnement UV, l'eau et les moisissures. Tel qu'illustré à la figure 1.3, la lignine possède la plus grande absorption optique intégrée sur tout le spectre UV (200-400 nm) et constitue donc le composé organique du bois le plus affecté par ce type de radiation. Lorsque la photodégradation de la lignine par les UV est assez avancée en surface (entre 70 et 200 μm de profondeur [20, 21]), l'eau peut alors déloger les fragments solubles de ce polymère de sorte que les structures et cellules du bois peuvent se séparer. Ceci résulte en une perte significative des propriétés mécaniques initiales [22-26]. En plus d'être propice à l'apparition de moisissures et de bactéries, l'eau cause également une déformation mécanique du bois (torsions, craquements, etc.), exposant de nouvelles surfaces au rayonnement UV et accélérant ainsi le processus de dégradation [22, 26, 27]. Dans ce contexte, il est assez évident que pour éviter les effets de vieillissement naturel et environnementaux du bois pour les applications, il est primordial de développer des approches novatrices permettant de prévenir la dégradation due au rayonnement UV tout en diminuant le caractère hydrophile ou absorbant des surfaces en bois. De plus, les bois traités devraient être caractérisés par de faibles variations dimensionnelles au cours du vieillissement et suite aux nombreux et rapides changements de température et d'humidité inhérents à ces conditions de vieillissement.

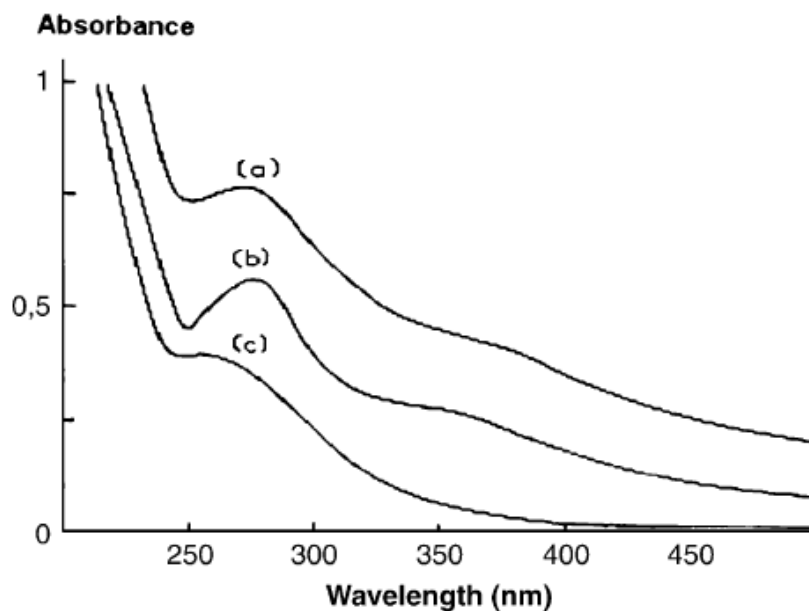


Figure 1.3 : Spectres d'absorption optique du bois (a), de la lignine (b) et de la cellulose (c). Tiré de [23].

1.3. Méthodes usuelles de traitement du bois

1.3.1. Sablage

Le traitement le plus commun pour rafraîchir une surface de bois vieillie consiste à la sabler, permettant ainsi de retrouver une surface hydrophile mieux adaptée à l'application de peintures ou de scellants aqueux et menant habituellement à de meilleures propriétés d'adhésion. En principe, le sablage permet de retirer la couche d'extractibles résultant du vieillissement naturel ainsi que la couche « faible » formée en surface suite à la coupe ou au planage du bois. Il se traduit ainsi par une augmentation du ratio atomique O/C [8, 28]. Dans certains cas, le sablage permet également de retirer les moisissures apparaissant le plus souvent comme une teinte grisâtre à la surface du bois.

1.3.2. Revêtements aqueux

Parmi l'éventail des revêtements protecteurs du bois développés au fil des ans, les revêtements aqueux tels que le CCA (arséniate de cuivre chromé), la créosote, le trioxyde de chrome (CrO_3), le nitrate de chrome (CrN) et le chlorure de fer (FeCl_3) [29] ont longtemps été utilisés pour préserver le bois d'œuvre. En raison de leur toxicité élevée et dans l'idée de faire appel à des méthodes plus éco-responsables et plus durables, ces produits sont cependant de

moins en moins utilisés. Denes et al. [30] soulèvent également que la nature poreuse du bois nécessite l'imprégnation du bois en utilisant un excès de préservatifs dont la proportion n'ayant pas réagi doit être retirée par la suite, ce qui est problématique non seulement au niveau de la complexité et des coûts, mais aussi en matière de sécurité et d'environnement. De nouveaux produits moins dangereux ont aussi été développés mais n'atteignent pas encore les degrés de performance de leurs homologues chromatisés, extrêmement toxiques [31]. De plus, une fois séchés, les revêtements formés sont soumis aux variations dimensionnelles du bois et ont tendance à se craqueler et à se détériorer. La solution évidente d'améliorer la souplesse mécanique de ces couches n'est toutefois pas envisageable puisque les revêtements deviennent alors plus sensibles à l'eau [32]. D'autres produits de substitution plus efficaces existent sur le marché, mais ils sont pour la plupart écotoxiques étant donné leur contenu en cuivre. Il existe un nombre impressionnant de revêtements aqueux permettant de protéger le bois et discuter de chacun dépasse largement le cadre de ce travail. Il apparaît cependant que cette méthode de protection présente certaines failles non négligeables, du moins au niveau de la toxicité des composés et de la résistance face aux variations dimensionnelles du bois.

1.3.3. Torréfaction

Présentement, l'une des méthodes prisées permettant de rendre le bois d'œuvre hydrophobe, et donc plus résistant aux intempéries comme la pluie et la neige, consiste à le torréfier à l'aide d'autoclaves, c'est-à-dire réduire la teneur en humidité du bois en le chauffant à haute température (autour de 200 degrés Celsius) sous atmosphère contrôlée de faible concentration en oxygène. Le principal avantage de la torréfaction est la stabilité accrue du bois faisant en sorte que les revêtements aqueux « traditionnels » ne seraient pas soumis à des variations dimensionnelles aussi élevées que sur du bois brut. Cependant, la surface du bois torréfié présente une mouillabilité fortement réduite de sorte que l'adhésion des revêtements n'est généralement plus adéquate et le bois traité est la plupart du temps utilisé tel quel suite au procédé. À titre d'illustration, la figure 1.4 présente la mouillabilité de surface du sapin en fonction de la température de torréfaction appliquée pendant une heure [32].

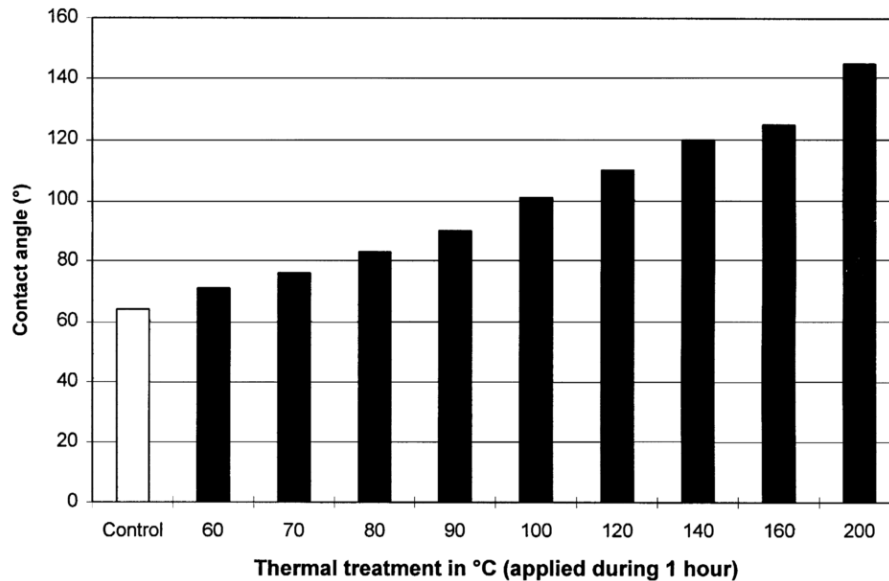


Figure 1.4 : Influence de la température de torréfaction sur la mouillabilité du sapin. Tiré de [32].

Nous observons une augmentation croissante de l'angle de contact de surface avec la température de torréfaction. La majorité des hypothèses abordées dans la littérature pour expliquer cette diminution de la mouillabilité s'apparentent aux phénomènes du vieillissement naturel énoncés précédemment, à savoir, la migration des extractibles, la réorientation moléculaire des hémicelluloses, la rupture des liens hydroxyles (hydrophiles) des hémicelluloses formant des liens éthers (hydrophobes) [11, 33] et la fermeture des micropores [15]. Certaines fonctions hydroxyles du bois sont aussi simplement détruites sous l'effet du chauffage [34]. Ceci a pour principale conséquence nuisible que plusieurs liens inter et intramoléculaires sont rompus, résultant alors en une diminution des propriétés mécaniques du bois [33]. Finalement, bien que ce procédé soit beaucoup plus écologique que l'application de revêtements aqueux et que le bois ainsi traité présente une stabilité dimensionnelle intéressante, la torréfaction ne protège aucunement contre le rayonnement UV.

1.3.4. Plasmas froids

Une autre approche plus « marginale » de fonctionnalisation du bois basée sur des plasmas créés en laboratoire a vu le jour il y a quelques années. Brièvement, le plasma, considéré comme le 4^e état de la matière, est un milieu globalement neutre à comportement collectif, dans lequel on retrouve des particules et des rayonnements divers susceptibles d'interagir de manière

sélective avec la matière organique et inorganique. De manière générale, nous pouvons classer les plasmas en deux grandes catégories : les plasmas thermiques (généralement en équilibre thermodynamique) pour lesquels la température des ions T_i , la température des neutres T_n et la température des électrons T_e sont voisines ($T_i \sim T_n \sim T_e$) et les plasmas froids (hors équilibre thermodynamique) pour lesquels $T_i \sim T_n \ll T_e$. Dans le cas d'applications au traitement de matériaux thermosensibles comme le bois, les températures très élevées des plasmas thermiques (5000 – 25000 K) en font, à l'évidence, une approche inappropriée. L'accent a alors d'abord été mis sur les plasmas froids de basse pression, en particulier ceux utilisés pour la microélectronique et la photonique [35]. Cependant, la nécessité d'opérer à pression réduite dans des enceintes de taille limitée est difficilement envisageable pour les industries nécessitant des volumes et cadences de production très élevés. En effet, contrairement aux domaines de la microélectronique ou de la photonique qui reposent sur le traitement de relativement faibles volumes de produits à forte valeur ajoutée, la fonctionnalisation des polymères repose plutôt sur de très gros volumes de produits à faible valeur ajoutée. Citons, par exemple, le polyéthylène (PE), l'un des polymères les moins coûteux, largement utilisé dans le domaine de l'emballage alimentaire. Pour ce matériau, il serait impensable d'apporter des modifications par plasma de basse pression qui s'avèreraient plus coûteuses que la valeur initiale du produit brut. Une analogie similaire peut être faite pour l'industrie du bois qui nécessite de bas coûts de transformation de la matière première pour demeurer compétitif par rapport aux matériaux de substitution comme les matériaux synthétiques ou composites. Pour ce type d'application, les plasmas froids à la pression atmosphérique, peu coûteux et s'alliant plus facilement avec une approche industrielle de production à la chaîne, sont donc à privilégier.

Parmi l'ensemble des approches disponibles pour la création de plasmas à la pression atmosphérique, l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes métalliques supérieure à celle correspondant à la tension de claquage du milieu (Loi de Paschen [36]) est sans doute la plus simple. Cette approche est cependant problématique puisqu'à la pression atmosphérique, elle résulte généralement en la formation d'arcs électriques très denses et très chauds et donc incompatible avec les matériaux thermosensibles. Une approche largement employée afin de contourner ce problème est le recouvrement des électrodes par un matériau

diélectrique comme le verre, l'alumine ou la silice fondue, menant alors à la formation de décharges à barrière diélectrique (DBD). Dans ces systèmes alimentés par des champs électriques alternatifs de basse fréquence (\sim kHz), la présence du diélectrique limite la formation de l'arc électrique en générant un champ électrique de charge d'espace s'opposant à celui dû à la différence de potentiel appliquée, mettant ainsi fin prématurément à la décharge. Par conséquent, les plasmas de type DBD sont en moyenne moins denses et donc plus froids (température des neutres voisine de la température ambiante) [37].

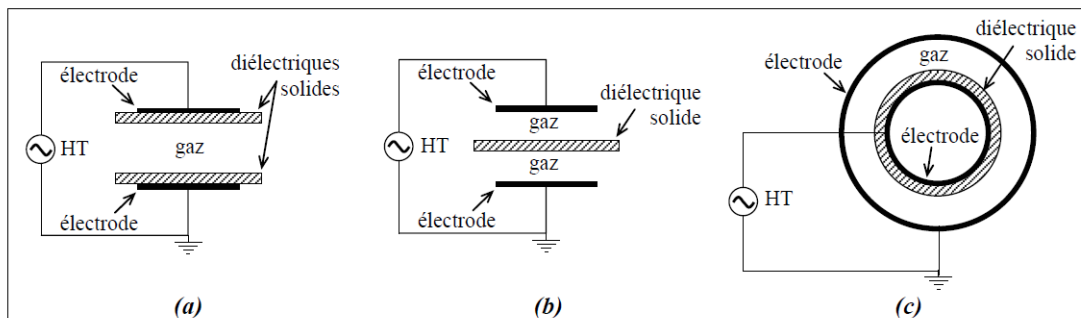


Figure 1.5 : Diverses configurations de décharges à barrière diélectrique : plan-plan (a), plan simple (b) et cylindrique (c). Tiré de [38].

Tel qu'illustré à la figure 1.5, les DBD peuvent se retrouver sous plusieurs configurations et peuvent donc s'adapter facilement à l'application envisagée. Par exemple, ces plasmas sont de nos jours utilisés pour la destruction de gaz à effet de serre, le pompage de lasers, les générateurs d'ozone, l'éclairage et même le traitement des eaux usées [39, 40]. À l'origine, l'une des difficultés importantes rencontrées avec l'utilisation de cette technologie provenait du fait que les décharges étaient filamenteuses, c'est-à-dire qu'elles étaient constituées d'une multitude de microdécharges de courte durée (<100 ns) et de faibles dimensions (< 200 microns de diamètre) [41]. Dans de tels cas, le plasma modifie la surface de manière statistique ce qui, dans le cas d'applications au dépôt de couches minces, revient à faire une couche point par point. Des études récentes ont toutefois montré qu'il est possible de générer des décharges homogènes (non filamenteuses) selon un choix judicieux des conditions opératoires [42]. Ceci, combiné à l'avancement de la compréhension de la physico-chimie des DBD [43, 44], a permis d'explorer la modification de plusieurs polymères. Les deux sections suivantes présentent une revue des travaux réalisés jusqu'ici sur la modification du bois par plasmas froids.

1.4. Activation de surfaces de bois par plasma

Tel que mentionné précédemment, les plasmas peuvent être utilisés pour la fonctionnalisation du bois, soit dans des mélanges de gaz nobles ou peu réactifs comme He, Ar, N₂ ou O₂ pour l'activation de surfaces ou dans des chimies polymérisantes plus complexes destinées au dépôt de couches minces fonctionnelles. Nous présentons ici une revue des travaux publiés dans la littérature dans le domaine de l'activation de surfaces de bois par plasma. Nous décrivons également, lorsque possible, le rôle des espèces actives du plasma sur la dynamique de modification du bois.

1.4.1. Exemples de traitement d'activation de surfaces de bois

Plusieurs auteurs ont reporté des études de modification de polymères par plasma à pression réduite en utilisant, par exemple, des fibres de bois, du carton ou encore des matériaux à base de cellulose comme substrats, le plus souvent afin d'améliorer leur adhésion, soit avec un revêtement aqueux ou encore avec divers polymères synthétiques dans le but de fabriquer des matériaux composites [45-48]. Les travaux de Chen et Zavarin [1, 49] figurent parmi les premiers à exposer du bois massif aux plasmas. Ils montrent que, suite à une exposition à un plasma RF dans divers gaz plasmagènes non polymérisants (O₂, N₂ et He), des échantillons de sapin du Colorado et de sapin Douglas présentent une perméabilité accrue à l'azote, bien que cette modification de surface soit entravée par la présence d'extractibles remontant progressivement à la surface au fil du temps. À partir de ces résultats pionniers, plusieurs auteurs ont par la suite modifié la mouillabilité de surface de diverses espèces de bois à l'aide de plasmas de basse pression [50-52], ou plus récemment de plasmas à la pression atmosphérique [53-64]. Dans certains cas, des améliorations significatives des propriétés d'adhésion après de tels traitements ont été obtenues [52, 63, 65], ce qui constitue des résultats forts prometteurs pour les applications envisagées. Cependant, pour la plupart de ces travaux, le plasma est utilisé comme un outil de type « boîte noire » de sorte que les études réalisées sont essentiellement paramétriques, sans détails sur la nature des espèces actives du plasma mises en jeu ou sur leurs rôles possibles lors de leur interaction avec la surface. Par exemple, la figure 1.6, tirée des travaux de Podgorski [32], illustre la mouillabilité à l'eau du bois après traitements dans un plasma à la pression atmosphérique. Pour la plupart des plasmas illustrés, les surfaces traitées

deviennent plus hydrophiles, sauf pour l'ammoniac (NH_3) qui mène à des surfaces plus hydrophobes.

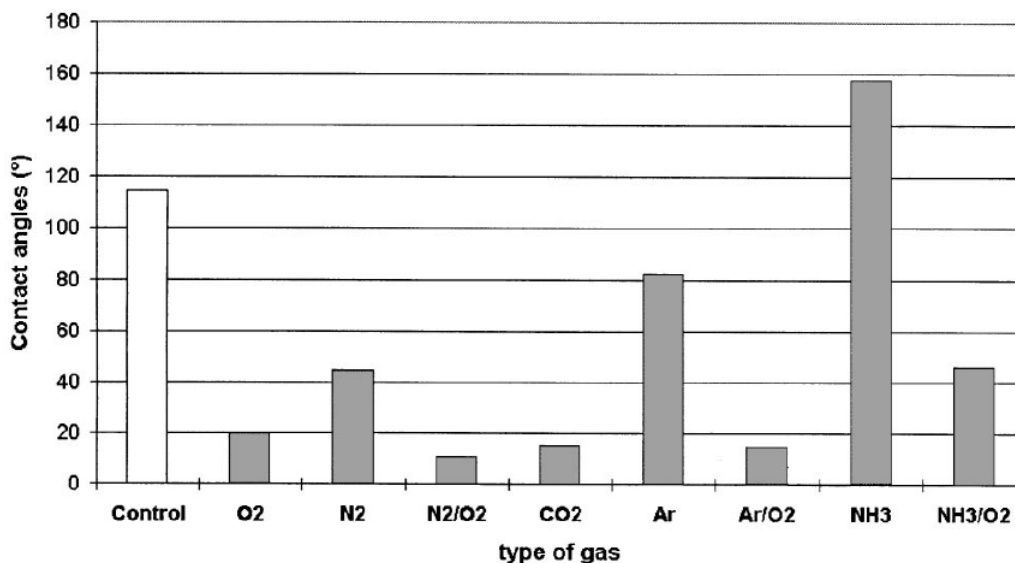


Figure 1.6: Mouillabilité du sapin suite à l'exposition à divers gaz plasmagènes à la PA. Tiré de [32].

Selon la nature du gaz plasmagène utilisé, plusieurs espèces actives peuvent être créées dans le plasma et ainsi engendrer des modifications de surface. Dans les mélanges de gaz rares, ces espèces peuvent être des ions positifs, des électrons, des atomes dans des niveaux excités (en particulier ceux avec de longues durées de vie comme les métastables) ou encore des photons. Comme les énergies de liaison typiques dans les polymères sont de l'ordre de quelques eV (par exemple, C-O 3,38 eV, C-C 3,47 eV, C=O 8,11 eV en moyenne), ce sont en particulier les photons UV et VUV qui sont susceptibles de jouer des rôles importants. Toutes ces espèces peuvent chauffer ou éroder la surface. Elles peuvent aussi briser des liens chimiques et/ou induire des réorganisations moléculaires. En présence de N_2 , O_2 ou de NH_3 , les espèces actives peuvent également prendre la forme d'atomes réactifs ou de radicaux pouvant s'adsorber en surface et donc mener à de nouvelles liaisons physiques comme C-N ou encore à la formation de produits de réaction volatils comme CO_2 . Pour un même gaz, il est cependant important de rappeler que les cinétiques réactionnelles (création et perte) de ces espèces actives peuvent être grandement modifiées selon les conditions opératoires. Ainsi, sans une étude détaillée de l'influence de ces paramètres opératoires sur les caractéristiques du plasma ainsi que sur le rôle

des espèces actives dans la dynamique de modification du bois, il est difficile de savoir si les conclusions sur l'influence de la nature du gaz déduites des données de la figure 1.6 sont réelles ou non.

1.4.2. Comparaison entre sablage et traitement par plasma

Plusieurs auteurs ont proposé que les traitements d'activation de surface du bois dans les plasmas non polymérisants jouent des rôles comparables au sablage décrit à la section 1.3. Pour valider cette hypothèse, Custódio *et al.* [66] ainsi que Wolkenhauer *et al.* [67] se sont intéressés à la comparaison entre le sablage et l'exposition du bois à un plasma d'air à la pression atmosphérique. Comme l'illustre la figure 1.7, un traitement de quelques secondes par plasma est nettement plus efficace que le sablage et le planage pour accroître ou diminuer la mouillabilité à l'eau de plusieurs espèces de bois. La première hypothèse avancée par les auteurs pour expliquer ces observations est que le plasma permet de retirer la couche d'extractibles résultant du vieillissement naturel ainsi que la « couche superficielle faible » formée suite à la coupe et/ou le planage du bois rendant ainsi la surface plus hydrophile. Cependant, cette hypothèse seule n'explique pas la mouillabilité accrue après le traitement par plasma puisque, en principe, le sablage permet également de retirer les extractibles ainsi que la couche superficielle faible.

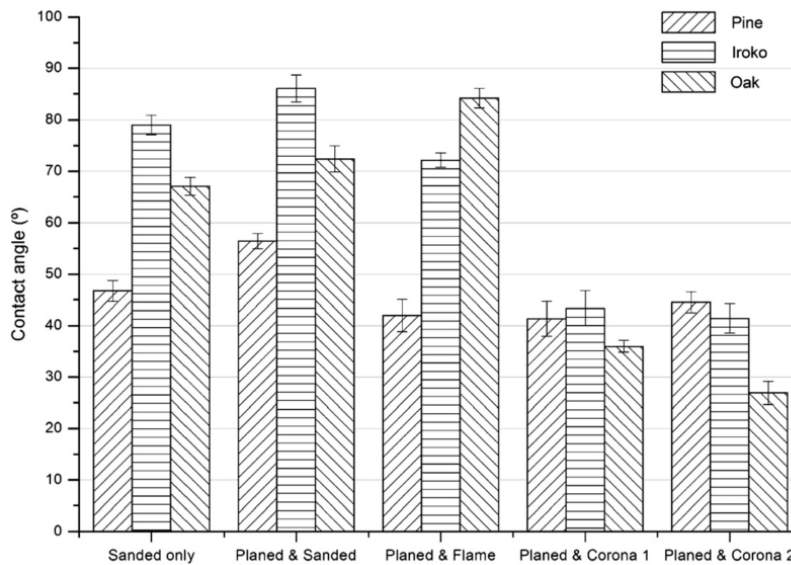


Figure 1.7: Mouillabilité du pin, de l’iroko et du chêne suite à divers traitements de surface. Tiré de [66].

Tel que mentionné précédemment, le plasma produit dans des gaz réactifs comme O_2 peut conduire à la formation d’espèces neutres réactives comme O ou O_3 pouvant engendrer de la gravure de composés organiques dû à la formation de composés volatils. À ce sujet, Jamali et Evans [68] ainsi que Evans *et al.* [69] ont utilisé une décharge luminescente à basse pression de vapeur d’eau afin d’examiner l’érosion du bois et le retrait d’extractibles en surface. Les images présentées à la figure 1.8 indiquent que la gravure dans le plasma réactif a fortement diminué l’épaisseur des parois cellulaires du bois et que la lamelle moyenne¹ est plus résistante à la gravure que la paroi secondaire². À partir de ces travaux, les auteurs ont également conclu que tous les constituants du bois peuvent être gravés dans de tels plasmas, mais que ceux comportant une plus grande proportion de lignine sont gravés moins rapidement. La mouillabilité et l’adsorption accrues suite aux traitements dans des plasmas réactifs ne sont donc pas uniquement

¹ La lamelle moyenne est un composant de la paroi cellulaire des cellules du bois ayant pour fonction de lier les cellules adjacentes. Elle est principalement composée de lignine.

² La paroi secondaire des cellules est constituée de trois couches distinctes dont la composition en cellulose est très importante, conférant ainsi au bois une résistance mécanique élevée.

explicables par un simple retrait des extractibles et de la couche superficielle faible, mais également, dans un certain niveau du moins, par l'érosion de certains composés du bois.

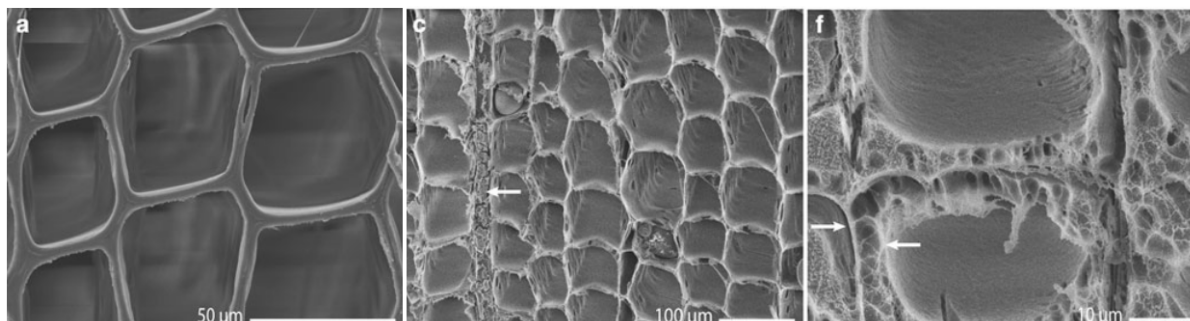


Figure 1.8 : Coupes transverses de séquoia à feuilles d'if avant traitement plasma (a), après exposition à un plasma de vapeur d'eau pour 1333s (c) et agrandissement de la lamelle moyenne non affectée par l'exposition au plasma (f). Adapté de [68].

1.4.3. Effets d'oxydation

Dans certaines chimies du gaz plasmagène, le plasma peut également oxyder (augmentation du ratio O/C) et augmenter l'énergie polaire de la surface, ce que le sablage et la gravure ne peuvent accomplir. En effet, comme le suggère la figure 1.6, les plasmas contenant des chimies oxydantes (O_2 , N_2O_2 , CO_2 , Ar/O_2 et NH_3/O_2) permettent d'atteindre des niveaux de mouillabilité supérieurs aux traitements sans oxygène (Ar ou NH_3) à l'exception du plasma d'azote pour lequel un autre phénomène entre en jeu (voir §1.4.4). À partir d'analyses par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (de l'anglais X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)) sur du Cyprès du Japon exposé à un plasma d'air, Setoyama [70] montre que le plasma a pour effet de réduire la proportion de liens C-OH et de former des groupes aldéhydes (doubles liens entre le carbone et l'oxygène) résultant de l'oxydation des extractibles restant ou remontant en surface. Une mouillabilité accrue du bouleau suite à une exposition à un plasma d'oxygène est rapportée par Mahlberg *et al.* [71]. Celle-ci est à nouveau attribuée à une augmentation de la partie polaire de l'énergie de surface due à une oxydation. La figure 1.9, tirée des travaux de Wolkenhauer *et al.* [67], montre également que la fluctuation de la partie polaire de l'énergie de surface du bois est plus importante suite aux traitements de surface par plasma qu'après sablage uniquement.

Pour mieux étudier les effets d'oxydation des différentes composantes élémentaires du bois, Klarhöfer *et al.* [72] ont effectué des traitements d'échantillons de cellulose et de lignine dans une DBD d'oxygène. Suite à ces traitements, leurs mesures XPS indiquent que les mécanismes principaux conduisant à l'augmentation de la mouillabilité à l'eau sont l'oxydation de la lignine (formation de OH, C-O, C=O) et la dégradation des hydroxyles de la cellulose pour former des liens C=O. Au contraire, l'exposition de ces mêmes surfaces à un plasma non oxydant comme l'argon engendre uniquement une dégradation des fonctions hydroxyles de la lignine et de la cellulose. Ainsi, les effets d'oxydation semblent s'effectuer majoritairement sur les extractibles (lorsque présents), la lignine et la cellulose.

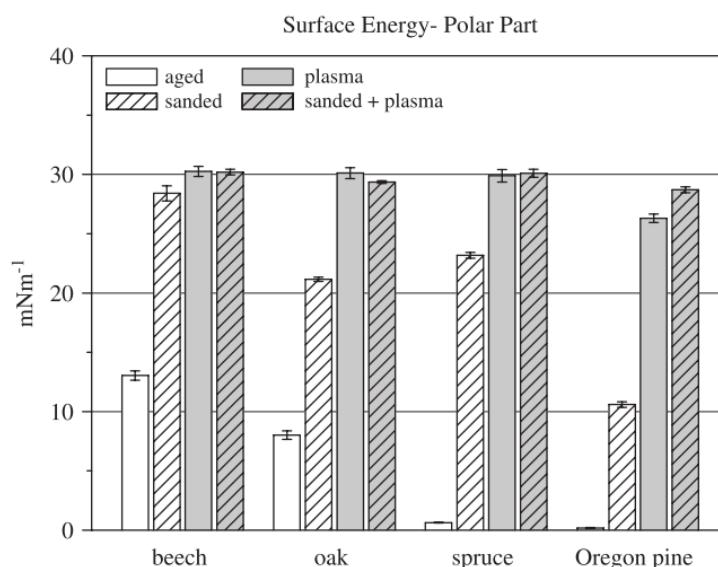


Figure 1.9 : Partie polaire de l'énergie de surface du hêtre, du chêne, de l'épinette et du pin de l'Orégon : surfaces vieilles, sablées, traitées par plasma et sablées puis traitées par plasma. Tiré de [67].

1.4.4. Rôle des photons UV

Tel qu'illustré à la figure 1.6, un plasma d'azote à la pression atmosphérique peut également mener à des surfaces hydrophiles malgré l'absence d'agents d'érosion ou d'oxydation. Bien que les auteurs ne fournissent aucune hypothèse à ce sujet, les travaux récents de Prégent *et al.* [73] ont pu expliquer la nature des modifications du bois dans les DBD de N₂ à la pression atmosphérique à partir de mesures des caractéristiques du plasma (par des mesures courant-tension et de spectroscopie optique d'émission) combinées à celles de la surface traitée

(par des mesures d'angles de contact, de spectroscopie infrarouge et de spectroscopie XPS). À titre d'illustration, la figure 1.10 présente l'évolution de l'angle de contact en fonction du temps après le dépôt de la goutte d'eau suite au traitement dans la post-décharge en flux d'une DBD dans N_2 et dans N_2/O_2 . Pour les traitements dans N_2 , on remarque que la surface devient nettement plus hydrophile (et plus absorbante, $\Delta\theta/\Delta t$ élevé) par rapport à une surface non-traitée alors que pour les traitements dans N_2/O_2 , le bois devient un peu plus hydrophobe (et moins absorbant, $\Delta\theta/\Delta t$ faible).

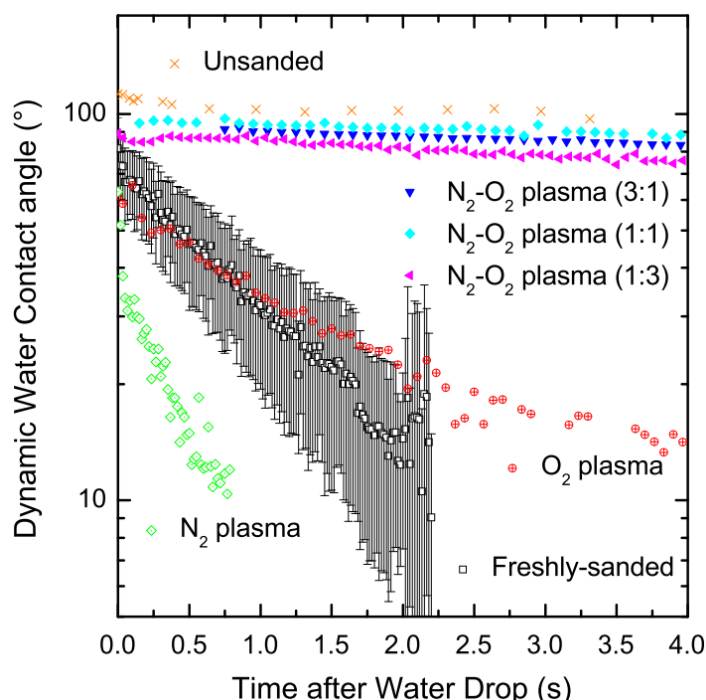


Figure 1.10 : Évolution de l'angle de contact suite au dépôt d'une goutte d'eau après exposition de surfaces d'érable à sucre à une post-décharge en flux d'une DBD dans N_2 et dans N_2/O_2 . Tiré de[74].

Comme le montre le spectre d'émission de la décharge présenté à la figure 1.11, la différence majeure entre les plasmas de N_2 et de N_2/O_2 réside dans la présence d'un fort rayonnement UV entre 200 et 275 nm. Ce rayonnement émane de la désexcitation radiative de niveaux excités de la molécule de NO créée lors de l'interaction du plasma de N_2 avec l'air ambiant [75]. La formation de surfaces plus hydrophiles dans N_2 semblerait donc due à une dégradation par les photons UV de manière analogue aux résultats de Gindl *et al.* [76].

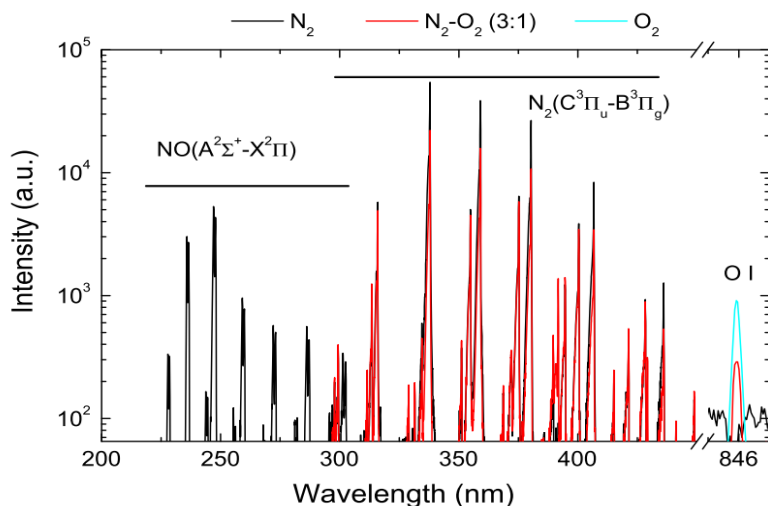


Figure 1.11 : Spectres d'émission optique d'une décharge à barrière diélectrique dans des mélanges N_2 et O_2 .

Tiré de [74].

Pour mieux comprendre le rôle possible de ces photons UV, Prégent *et al.* [73], inspirés des travaux de Moisan *et al.* [75], ont réalisé des traitements dans la post-décharge en flux d'un plasma micro-onde à pression réduite optimisée pour l'émission UV. Pour les échantillons traités dans un emballage scellé et transparent à ces photons UV, aucune modification de la mouillabilité à l'eau n'a été observée. Au contraire, pour les échantillons traités sans emballage, la surface est devenue hyperhydrophile, de manière similaire aux traitements obtenus dans la DBD d'azote. Selon les auteurs, le rôle des UV ne serait donc pas d'engendrer des modifications physico-chimiques du bois, mais plutôt de former de l'ozone via la photodissociation de l'oxygène de l'air ambiant. L'ozone ainsi généré jouerait alors un rôle similaire à l'érosion et/ou à l'oxydation décrites plus haut. En absence de photons UV et donc d'ozone, les surfaces hydrophobes obtenues après traitement dans la post-décharge en flux dans N_2/O_2 résulteraient, d'un simple effet de chauffage de la surface dû à l'augmentation de la température du gaz dans les plasmas filamenteux de N_2/O_2 (par rapport aux décharges homogènes dans N_2) comme le montre la figure 1.12. Dans ce dernier cas, le plasma jouerait un rôle similaire à la torréfaction décrite à la section 1.3.3 (quoique limité à la surface).

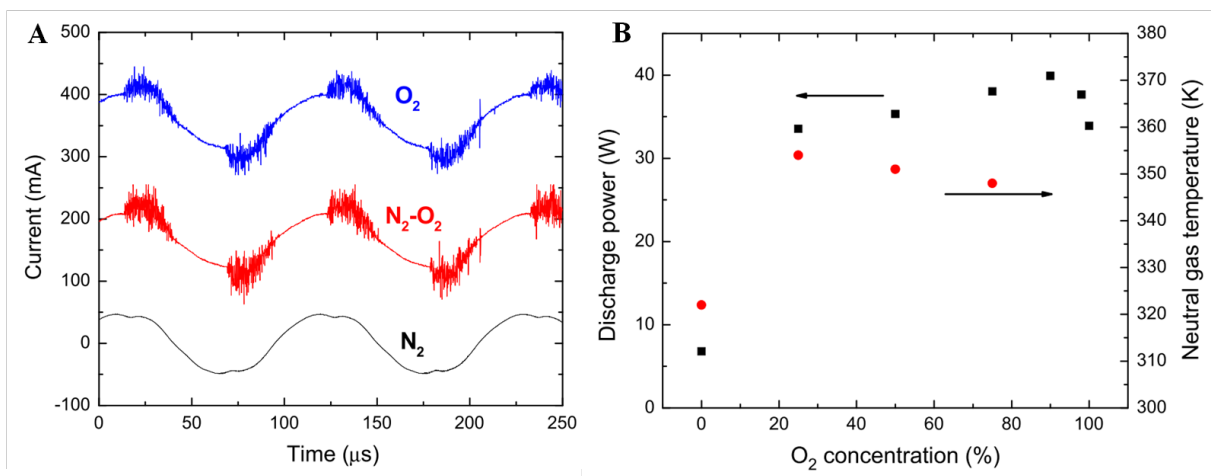


Figure 1.12 : Effet de l'ajout d'oxygène sur le comportement d'une DBD d'azote. **A :** Décharge homogène dans une DBD d'azote pur versus filamentaire suite à l'ajout d'oxygène. **B :** Effet de l'ajout d'oxygène sur la température du gaz (température rotationnelle). Tiré de [74].

1.4.5. Lien entre la mouillabilité et l'adhésion

Dans plusieurs articles, il est souvent mentionné (ou implicitement supposé) qu'une meilleure mouillabilité d'une surface de bois conduit invariablement à de meilleures performances au niveau de l'adhésion avec des revêtements aqueux. Bien que cette affirmation s'avère exacte dans certains cas, Podgorski *et al.* [32] ont démontré que ceci n'était pas toujours le cas : les surfaces devenues plus hydrophiles après traitement par plasma ne présentent pas réellement d'amélioration des propriétés d'adhésion par rapport aux surfaces devenues hydrophobes. Busnel *et al.* [65] ont également obtenu une adhésion supérieure de revêtements aqueux polyuréthane-polyacrylate pour des surfaces plus hydrophobes obtenues après traitement dans la post-décharge d'une DBD dans N₂/O₂. En fait, comme le revêtement constitue une émulsion de substances hydrophiles et hydrophobes qui, lors du séchage, devient majoritairement hydrophobe, sa compatibilité s'en trouve accrue avec des surfaces plus hydrophobes. L'idée fort répandue qu'une meilleure adhésion fait nécessairement suite à l'amélioration de la mouillabilité est donc erronée. Ceci s'explique par le fait que les propriétés d'adhésion d'un revêtement sur une surface résultent de plusieurs types de forces, à savoir, les forces mécaniques (ancrage), chimiques (liens covalents, ioniques, ponts hydrogène), électrostatiques, dispersives (forces de Van der Waals) et diffusives (reliées à la solubilité). Elles

dépendent ainsi de plusieurs facteurs dont la mouillabilité, la stabilité chimique, la miscibilité du revêtement dans le bois et la microstructure de la surface.

En somme, nous venons de montrer que les plasmas froids constituent une approche prometteuse pour activer des surfaces de bois et ainsi améliorer leurs propriétés d'adhésion selon l'application envisagée. Dans bien des cas, les plasmas surpassent largement les techniques traditionnelles comme le sablage et le planage. En plus de contribuer au retrait des extractibles et de la couche superficielle faible en surface, le plasma permet également, selon le gaz plasmagène utilisé, d'éroder ou d'oxyder la surface. Dans certains cas, la destruction des groupes hydroxyles et leur transformation en groupes éthers, jouent aussi des rôles importants. Cette dynamique de modification du bois peut par ailleurs être influencée par la photodissociation de l'oxygène de l'air ambiant par les rayons UV résultant en la formation d'ozone. Finalement, l'augmentation de la mouillabilité de la surface suite à l'exposition du bois au plasma conduit très souvent à une amélioration de l'adhésion, mais cette relation mouillabilité-adhésion ne tient pas toujours puisque plusieurs forces sont mises en jeu. Il est néanmoins primordial de noter que les processus d'activation de surfaces ne sont pas permanents dû notamment à la migration des extractibles vers la surface du bois au cours du temps (vieillessement naturel). Afin d'obtenir des modifications plus durables, il faut donc se tourner vers une approche plus « draconienne » comme le dépôt de couches minces fonctionnelles par plasmas froids.

1.5. Dépôts par plasma de couches minces sur le bois

La très grande majorité des travaux rapportés dans la littérature traitent de la modification des propriétés de surface du bois suite à l'exposition à des plasmas dans des gaz nobles ou peu réactifs comme N_2 et O_2 . Cependant, tel que mentionné précédemment, ces traitements possèdent une durée de vie limitée en ce sens qu'ils ne font que précéder l'application d'un revêtement aqueux final dans l'optique d'améliorer ses propriétés d'adhésion. Afin de s'affranchir de cette dernière étape et d'éviter les solutions toxiques couramment utilisées pour protéger le bois (voir §1.3.2), certains chercheurs ont tenté de transposer les dépôts par plasmas froids proposés pour les polymères destinés au domaine de l'emballage alimentaire au traitement du bois. Nous présentons donc ici une revue des travaux de la littérature dans le domaine du dépôt par plasma de couches minces sur bois. Tout comme les modifications de surface par plasmas « peu réactifs », cette technique a pour avantage de ne modifier que la surface du substrat sans en affecter le volume.

1.5.1. Principes généraux du dépôt de couches minces par plasma

L'approche couramment utilisée pour déposer des revêtements fonctionnels dans les plasmas à pression réduite et à la pression atmosphérique consiste à introduire dans le réacteur à plasma un ou plusieurs précurseurs gazeux qui se décomposent par collisions avec les espèces énergétiques du plasma pour ensuite se déposer sur un substrat situé à proximité. Par exemple, les molécules organosiliciées comme l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO) sont couramment utilisées pour la synthèse de matériaux à base de Si. Ce composé possède l'avantage d'avoir une pression de vapeur élevée à température ambiante, d'être peu coûteux et d'être facile d'utilisation contrairement à d'autres composés siliciés comme le silane (SiH_4). Pour les dépôts réalisés à partir de gaz rares comme l'argon comme gaz vecteur, le spectre ATR-FTIR présenté à la figure 1.13 montre que la couche mince formée est de type organique, c'est-à-dire qu'elle est constituée de fragments de type Si-O-Si ainsi que de fragments de types $Si(CH_3)_x$ [77]. Dans le cas d'un plasma de basse pression, la composition élémentaire de la couche déposée est néanmoins légèrement inférieure en carbone. Il faut toutefois être prudent sur cette conclusion tirée d'un cas spécifique puisque que les expériences n'ont probablement pas été effectuées dans les mêmes conditions opératoires (pression partielle de HMDSO, puissance dissipée, etc.). En

présence d'oxygène, la figure 1.13 indique que les dépôts deviennent inorganiques de type SiO_x avec peu ou pas de carbone [77-82]. Selon Reuter *et al.* [81], ce serait l'oxygène atomique créé par dissociation du O_2 en phase gazeuse qui est responsable de la diminution de la quantité de carbone. De plus, ce retrait s'effectuerait à la surface du substrat et non en phase gaz.

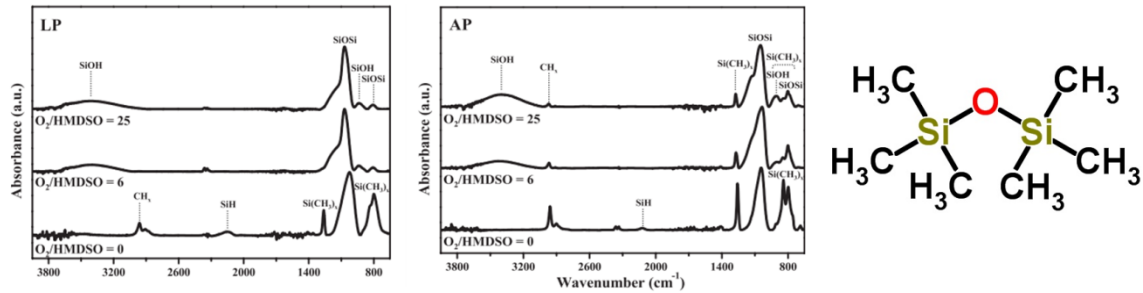


Figure 1.13 : Spectres ATR-FTIR de la composition chimique des couches déposées à partir de plasmas Ar/HMDSO à basse pression (**LP**) et à pression atmosphérique (**AP**) et composition chimique du HMDSO pour référence. Tiré de [80].

La chaîne de dissociation des précurseurs utilisés pour le dépôt de couches minces par plasma est complexe et généralement peu documentée. Dans le cas du HMDSO, Sonnenfeld *et al.* [82] ainsi que Fanelli *et al.* [80] s'entendent sur deux mécanismes principaux pour la dissociation de la molécule-mère: la scission d'un lien Si-O ou d'un lien Si-CH₃. Ces mécanismes ainsi que les mécanismes subséquents sont présentés à la figure 1.14. Selon Fanelli *et al.* [77], la scission du lien Si-O est privilégiée à basse pression, alors qu'à la pression atmosphérique c'est celle du lien Si-C qui domine. Tel qu'illustré à la figure 1.14, les sous-produits en phase gazeuse sont forts différents pour les deux processus, même si les couches minces obtenues sont très semblables chimiquement (voir Fig. 1.13).

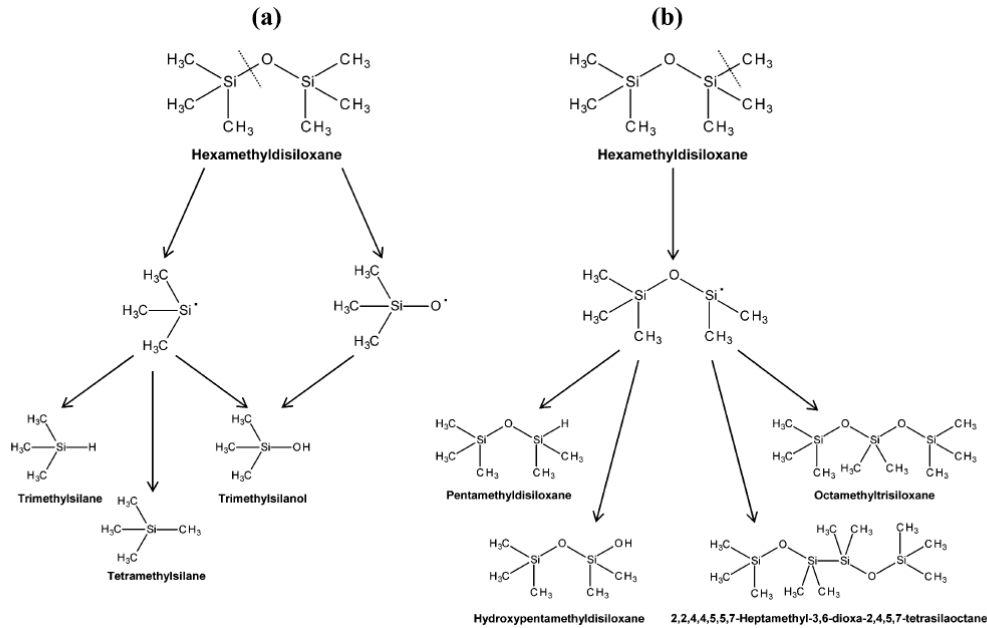


Figure 1.14 : Mécanismes dominants de fragmentation proposés pour le HMDSO à pression réduite **(a)** et à la pression atmosphérique **(b)**. Tiré de [80].

Plusieurs espèces actives du plasma possèdent des énergies suffisantes pour dissocier les molécules-mères dont les fragments peuvent être ensuite transportés vers le substrat pour engendrer le dépôt : les électrons (dont la répartition en énergie est fixée par la température des électrons dans le cas d'une distribution maxwellienne en énergie) et les atomes dans des niveaux excités (en particulier les niveaux métastables possédant une longue durée de vie). Selon Massines *et al.* [79], pour les DBD d'azote à la pression atmosphérique (décharge de Townsend), la densité de métastables (en particulier le N₂(A) à 6,2 eV au-dessus du niveau fondamental) étant de cinq ordres de grandeur supérieur à la densité d'électrons [43], ce sont ces particules neutres qui contrôlent la fragmentation du HMDSO. Dans le cas des décharges luminescentes à la pression atmosphérique dans l'argon ou l'hélium, comme la densité d'atomes dans des niveaux métastables devient voisine de celle des électrons [83], les deux espèces sont susceptibles de jouer des rôles importants. Dans tous les cas, il est important de préciser que le processus de fragmentation de la molécule primaire demeure celui qui limite la vitesse de dépôt [79]. Ainsi, pour une pression partielle de précurseur comparable, comme la quantité de HMDSO injectée dans le plasma est supérieure à la pression atmosphérique comparativement à pression réduite, on pourrait s'attendre à des vitesses de dépôt nettement plus élevées à la PA.

Cependant, les vitesses sont généralement comparables (par exemple ~ 150 nm/min à la pression atmosphérique et ~ 50 nm/min à basse pression [77]) ce qui est dû à une plus faible efficacité (plus faible dissociation du précurseur) des plasmas à la PA.

La figure 1.15 illustre l'ensemble des mécanismes ayant lieu au cours du dépôt dans une DBD à la pression atmosphérique (configuration plan-plan avec injection latérale du gaz). Suite à la fragmentation du précurseur (S1), les produits peuvent ainsi migrer vers la surface pour donner lieu à une croissance dite homogène (S2) ou s'associer par collisions dans la phase gazeuse (S3) pour former des poudres nano- voire micrométriques (S4) et donc des plasmas dits poussiéreux. Soumises à une grande variété de forces (électrostatiques, thermophorèse, gravité et autres), ces poudres peuvent ensuite se condenser en surface pour donner lieu à des matériaux nano- ou microcomposites ou s'échapper du système par convection (dû au débit de gaz). La dynamique de formation des poudres dans les plasmas à la pression atmosphérique est complexe et dépasse largement le cadre de ce travail. Citons toutefois qu'elle est fortement dépendante de la nature du gaz. Par exemple, selon Massines *et al.* [79], les réactions hétérogènes donnant lieu à une croissance homogène domineront pour des temps de résidence de plus de 9 ms dans le cas du HMDSO en azote, alors que ce temps chute à 1 ms pour le silane. Des temps de résidence des précurseurs dans le plasma inférieurs à la milliseconde sont donc nécessaires pour éviter la formation des poudres. En présence d'oxygène dans le plasma, il peut en plus y avoir oxydation des produits en phase gazeuse (S5 et S7). Cependant, bien que ces produits ne soient pas détectés, il est généralement établi que ceux-ci sont simplement évacués du système (S6) puisque le retrait du carbone de la couche déposée se fait principalement par des réactions de surface (S10).

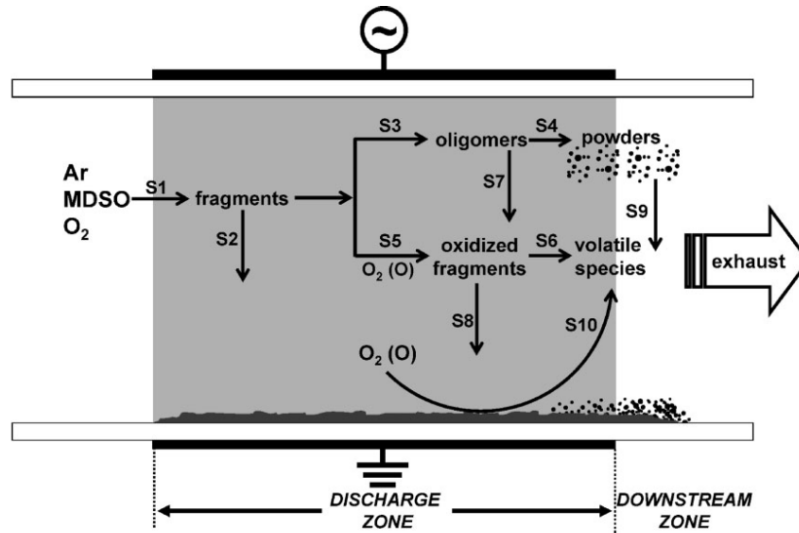


Figure 1.15 : Dynamique de dépôt dans des DBD à la PA entretenues dans des mélanges Ar/MDSO/O₂. Tiré de [80].

1.5.2. Exemples de traitement

Inspirés par les dépôts réalisés pour d'autres applications comme la microélectronique, l'optique, la photonique, les emballages alimentaires, etc., plusieurs auteurs se sont tournés vers les plasmas froids pour la synthèse de revêtements fonctionnels sur le bois. Dans la grande majorité des cas, le plasma est encore une fois utilisé comme un outil, de sorte que l'état des connaissances sur la nature des mécanismes physico-chimiques mis en jeu demeure fractionnaire. À titre d'illustration, suite à son étude de modification de la mouillabilité du bambou décrite au chapitre précédent, Setoyama [70] a également analysé l'effet d'une exposition de substrats de bois à un plasma rf de basse pression dans un mélange Ar-CF₄. Les résultats, bien que sommaires, montrent qu'il est possible d'obtenir une surface hautement hydrophobe avec des angles de contact de 133° dû au greffage de groupements fonctionnels CF_x. Mahlberg *et al.* [71] et Denes *et al.* [30] figurent parmi les premiers à utiliser le HMDSO dans un plasma à pression réduite pour rendre le bouleau et le pin jaune plus hydrophobes. Dans les deux cas, les surfaces traitées présentent des angles de contact nettement supérieurs (130-140°) à ceux des surfaces brutes fraîchement sablées (5-60°). Les analyses XPS et infrarouge de Denes *et al.* [30] montrent que ce sont des fragments hydrophobes de types Si-C et Si-O-C qui sont déposés en surface (voir Fig. 1.16).

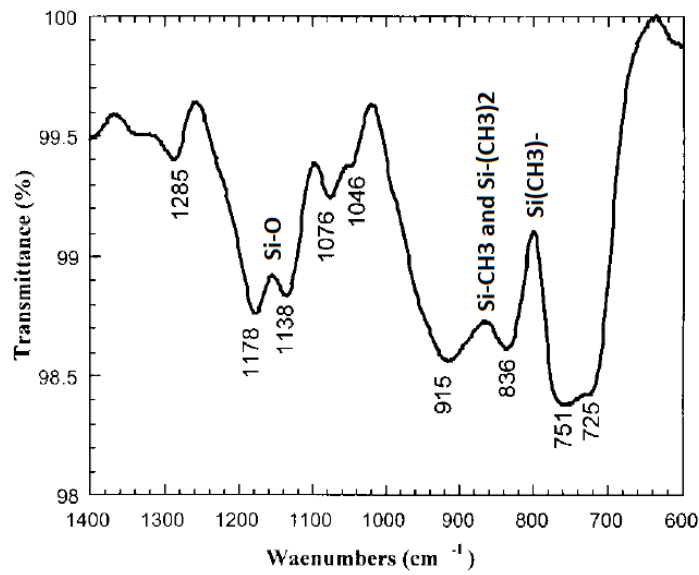


Figure 1.16 : Spectre ATR-FTIR différentiel (soustraction du spectre de la surface non traitée à celui de la surface traitée) d'une surface de pin jaune suite à un dépôt de 10 minutes par plasma contenant du HMDSO. Adapté de [30].

Podgorski *et al.* [32, 84] ont étudié les dépôts sur du pin sylvestre à partir de décharges corona et de plasmas de basse pression et ont reporté une étude comparative des dépôts fluorés et des dépôts organosiliciés à partir de plasmas CF_4/O_2 et $\text{C}_2\text{F}_6/\text{HMDSO}$. Dans les conditions étudiées, les dépôts à base de monomères de fluor s'avèrent plus hydrophobes que les dépôts à base de HMDSO. Ils font également l'étude d'une technique hybride de réticulation par plasma, consistant à vaporiser de l'acrylate fluorée (AC_8F_{17}) à la surface du bois avant de l'introduire dans un plasma de CF_4 . Ceci a permis de réticuler le composé vaporisé et ainsi d'atteindre des angles de contact de 144° .

Tel que décrit précédemment (voir §1.2), l'un des problèmes du bois traité provient des phénomènes de vieillissement pouvant prendre différentes formes selon que les échantillons sont utilisés à l'intérieur ou à l'extérieur. Très peu de publications dans la littérature font état du vieillissement des revêtements déposés par plasma sur le bois. Un des seuls ouvrages traitant brièvement de cette problématique est l'article publié par Denes *et al.* [30]. La figure 1.17, tirée de cet article, présente l'influence du vieillissement dans des conditions non contrôlées sur la mouillabilité à l'eau de substrats de pin jaune après traitement dans un plasma basse pression

contenant le précurseur HMDSO. Pour tous les temps de dépôt étudiés, l'exposition au plasma de HMDSO augmente significativement le caractère hydrophobe des surfaces en bois. Cependant, pour des couches plutôt minces (pour des traitements de 1 minute), une décroissance non négligeable du caractère hydrophobe est notée 4 mois suivant le dépôt (trait pointillé). À contrario, pour des dépôts relativement épais (traitements de 5 et 10 minutes), cette décroissance est moindre et montre que les couches obtenues sont relativement stables suivant le dépôt, ce qui est similaire à ce qu'il est possible d'obtenir avec des polymères « conventionnels » [41]. Bien que ce ne soit pas mentionné dans l'article, ce comportement résulte probablement de la migration des extractibles en surface, interagissant avec la couche déposée et ramenant la mouillabilité du bois à ses valeurs initiales.

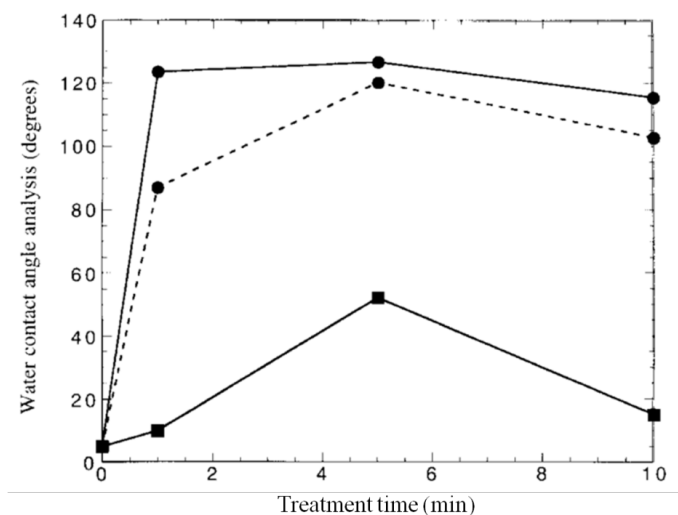


Figure 1.17 : Mouillabilité de surface du pin jaune suivant l'exposition à un plasma basse pression de HMDSO pour 0, 1, 5 et 10 minutes à une puissance de 150W (points ronds) ou 250W (points carrés). Les points reliés par des traits pleins représentent des mesures directement après traitement, alors que ceux reliés par pointillés représentent des mesures 4 mois suivant le traitement. Tiré et adapté de [30].

Un aspect important à contrôler lors des dépôts sur bois par rapport aux autres matériaux plus conventionnels comme le silicium et le verre est le dégazage du substrat suivant son exposition au plasma. Asandulesa *et al.* [85] furent les premiers à mettre en évidence ce phénomène à partir de spectres d'émission optique. Tel qu'illustré à la figure 1.18, les impuretés libérées dans la décharge sont typiques de l'air (émission du second système positif de N_2 , du

premier système négatif de N_2^+ , émission de O). Les auteurs notent également une émission significative de OH pouvant être attribuée à des interactions plasma-bois mais aussi à de la désorption d'humidité contenue dans le bois et/ou sur les parois du réacteur. À l'évidence, cette libération post-traitement d'espèces réactives dans des plasmas de gaz nobles peut avoir d'importantes répercussions sur les propriétés physico-chimiques des plasmas et, par conséquent, sur la dynamique du dépôt. En effet, il est bien connu que l'ajout d'une faible quantité d'oxygène (quelques ppm) dans une DBD d'azote suffit pour induire une transition du mode homogène de la DBD vers un mode filamentaire [86] (voir Fig. 1.12), rendant ainsi impossible le dépôt de couches macroscopiquement uniformes [84], une caractéristique essentielle pour la protection de surfaces de bois. De plus, la libération d'oxygène dans un plasma de HMDSO, par exemple, est susceptible de conduire à la formation de couches inorganiques SiO_x hydrophiles plutôt que des couches organiques $SiOCH_x$ hydrophobes (voir Fig. 1.13). Cependant, l'influence du dégazage sur l'évolution des propriétés physico-chimiques de la décharge et de la dynamique de croissance n'ont pas encore été étudiées.

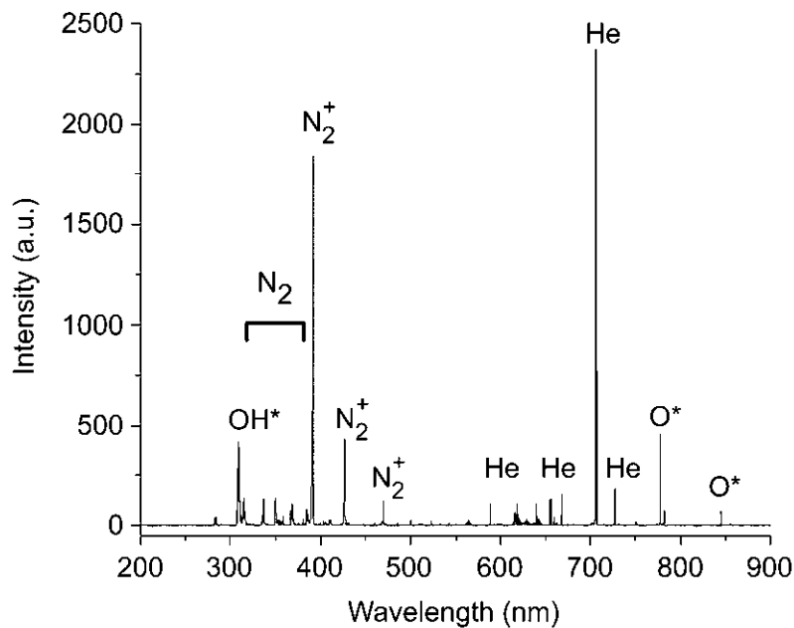


Figure 1.18 : Spectre d'émission optique d'une DBD d'hélium en présence de bois. Tiré de [85].

Pour s'approcher d'une véritable condition de traitement à la chaîne de substrats de grandes dimensions (et par le fait même pallier les phénomènes de dégazage), le recours à des configurations jets, par exemple, pourrait être plus approprié que les configurations plan-plan des DBD classiques conçues pour le traitement d'échantillons minces (procédé statique ou en défilement). À ce sujet, Bente *et al.* [86] et Klarhöfer *et al.* [87] ont mis au point une DBD à la pression atmosphérique munie d'un générateur de jet ionisé, « Ionized-Jet-Generator », afin d'étudier la possibilité de rendre hyperhydrophobes des substrats d'épingle dans des mélanges N_2/SiH_4 . Le schéma de leur montage est présenté à la figure 1.19. Bien que très adaptée pour des applications industrielles, cette configuration jet a pour effet négatif d'incorporer des impuretés dans le plasma suite à l'interaction avec l'air ambiant pouvant modifier la chimie en phase gazeuse et en surface. En particulier, l'interaction avec l'oxygène ambiant peut mener au dépôt de silanols (Si-OH) [87]. De plus, comme les temps de résidence des fragments peuvent devenir relativement longs selon la position de l'injection des précurseurs par rapport au jet de plasma, il est fort possible que ces systèmes soient d'avantage sujets à la formation de poudres. Ces facteurs n'ont toutefois pas encore été étudiés en détails.

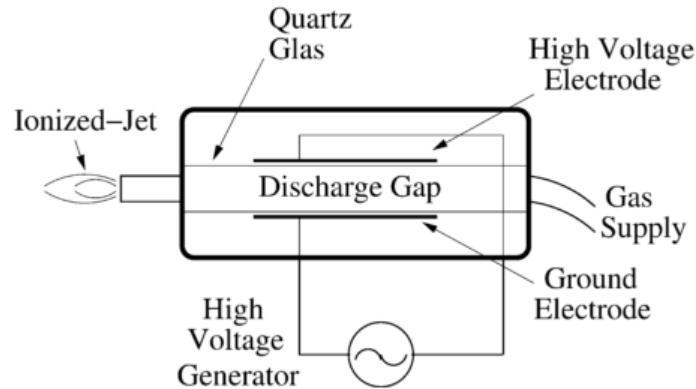


Figure 1.19 : Schéma d'un générateur de jet plasma. Tiré de [86].

À partir de la revue des travaux rapportés dans la littérature, on conclut que le recours aux plasmas créés en laboratoire pour le dépôt de couches minces fonctionnelles sur le bois semble très prometteur. Par exemple, les travaux publiés jusqu'à maintenant indiquent qu'il est possible de rendre une surface de bois hyperhydrophobe, hydrophile voire même ignifuge ou fongicide [88, 89]. Cependant, les travaux n'en sont encore qu'à leurs balbutiements de sorte qu'il demeure difficile d'évaluer avec précision le plein potentiel de cette technologie. De plus, l'état

des connaissances des divers processus physico-chimiques mis en jeu au cours du dépôt par plasmas froids à la pression atmosphérique dans des chimies de gaz plasmagènes complexes demeure fractionnaire. Ce manque de connaissances est encore plus marqué pour les applications sur substrats de bois, non seulement en vertu des phénomènes de dégazage pouvant modifier considérablement la physique de la décharge et la dynamique de croissance, mais aussi au niveau des configurations jets qui demeurent à ce jour peu étudiées, particulièrement en présence de précurseurs destinés au dépôt de couches minces.

1.6. Conclusion

En somme, le bois est un polymère naturel aux multiples utilisations, mais ayant également une durée de vie limitée du fait que l'environnement dans lequel il se trouve affecte ses propriétés physiques et chimiques. Par exemple, pour des applications extérieures, l'exposition du bois aux photons UV du soleil dégrade considérablement la lignine et l'exposition subséquente à l'eau emporte les fragments tout en favorisant les variations de stabilité dimensionnelle, ce qui augmente la taille de la surface exposée aux intempéries. Les méthodes de traitement traditionnelles de sablage et d'application de revêtements aqueux toxiques ne sont cependant pas en accord avec l'approche écologique s'étant concrétisée au cours des dernières décennies, ouvrant ainsi la voie au développement de méthodes novatrices de protection du bois. La torréfaction du bois s'est avérée utile pour protéger le bois d'œuvre contre l'eau, mais réduit considérablement ses propriétés mécaniques tout en le rendant vulnérable à la photodégradation par les photons UV en applications extérieures. Les traitements du bois par plasma se sont donc récemment imposés comme une méthode alternative fort prometteuse étant donné leur facilité d'intégration dans les procédés de production à la chaîne et leur faible empreinte écologique. De plus, les traitements par plasma n'engendrent aucune variation des propriétés macroscopiques du bois puisque les modifications sont limitées au voisinage de la surface.

Dans ce chapitre de synthèse, nous avons d'abord présenté les travaux rapportés dans la littérature dans le domaine de l'activation de surfaces de bois dans des gaz plasmagènes nobles ou peu réactifs. Notre revue nous a permis de mettre en évidence qu'il est possible d'ajuster la

mouillabilité à l'eau du bois, un effet pouvant être attribué à divers facteurs dont le retrait des extractibles et de la couche superficielle faible en surface, l'érosion ou l'oxydation de la surface, et/ou la destruction des groupes hydroxyles et leur transformation en groupes éthers. Dans certains cas, ceci résulte en une augmentation significative des propriétés d'adhésion avec divers revêtements aqueux, bien que la corrélation mouillabilité-adhésion ne soit pas toujours directe. Par la suite, nous avons présenté un sommaire des travaux dans le domaine du dépôt de couches minces fonctionnelles sur le bois en ayant recours à des chimies du gaz plasmagène polymérisantes comme le HMDSO, les fluorocarbonés et le silane. Par exemple, le recours à des précurseurs organosiliciés a notamment permis de rendre les surfaces de bois hyperhydrophobes, et ce, avec une excellente stabilité dimensionnelle si les couches déposées sont suffisamment épaisses. Cependant, les recherches présentées jusqu'ici mettent l'accent sur les propriétés finales des surfaces dans l'optique d'optimiser les dépôts sans détails sur la cinétique réactionnelle du plasma hautement réactif. En particulier, les phénomènes de dégazage du bois au cours du traitement sont susceptibles de jouer des rôles importants non seulement sur la stabilité (transition du mode homogène au mode filamentaire) des DBD mais également sur les propriétés physico-chimiques du plasma (reliées à la cinétique de dissociation des précurseurs, le transport des fragments et, le cas échéant, la formation de poudres), et par conséquent, sur la dynamique de croissance.

Bibliographie du chapitre I

1. *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. 2^e ed. 2013: CRC Press.
2. *Hemicellulose*. <http://en.wikipedia.org/wiki/Hemicellulose>, page consultée pour la dernière fois le 15 décembre 2016.
3. Cloutier, A., *SBO7020 : Anatomie et structure du bois, notes de cours*. 2012, Université Laval.
4. Nguyen, T. et W.E. Johns, *The Effect of Aging and Extraction on the Surface Free Energy of Douglas Fir and Redwood*. *Wood Science and Technology*, 1979. **13**: p. 29-40.
5. Dougal, E.F., *et al.*, *Glueline characteristic and bond durability of Southeast Asian species after solvent extraction and planing of veneers*. *Forest Prod. J.*, 1980. **30**: p. 48-53.
6. Gardner, D., *Applicaiton of the Lifshitz-van der Waals acid-base approach to determine wood surface tension components*. *Wood and Fiber Science*, 1996. **28**: p. 422-428.
7. Nussbaum, R.M., *Natural surface incativation of scots pine and norway spruce evaluated by contact angle measurements*. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 1999. **57**: p. 419-424.
8. Gindl, M., *et al.*, *Effects of surface ageing on wettability, surface chemistry, and adhesion of wood*. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 2004. **62**(4): p. 273-280.
9. Currier, R.A., *High drying temperatures – do they harm veneer*. *Forest Prod. J.*, 1958. **8**(4): p. 128-136.
10. Northcott, P.L., *et al.*, *Undercure: casehardening in plywood*. *Forest Prod. J.*, 1959. **9**(12): p. 442-451.
11. Hancock, W.V., *Effect of heat treatment on the surface of Douglas-fir veneer*. *Forest Prod. J.*, 1963. **13**(2): p. 81-88.
12. Gindl, M., *et al.*, *A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements*. *Colloids and Surfaces*, 2001. **181**: p. 279-287.
13. Stumbo, D.A., *The Influence of Surface Aging Prior to Gluing on the Bond Strength in Douglas Fir and Redwood*. *Forest Prod. J.* , 1964. **14**(12): p. 582-589.

14. Christiansen, A.W., *Effect of overdrying of yellow-poplar veneer on physical properties and bonding*. Holz Roh-Werkstoff, 1994. **52**: p. 139-149.
15. Christiansen, A.W., *How overdrying wood reduces its bonding to phenol-formaldehyde adhesives : A critical review of the literature. Part I. Physical responses*. Wood and Fiber Science, 1990. **22**(4): p. 441-459.
16. Christiansen, A.W., *How overdrying wood reduces its bonding to phenol-formaldehyde adhesives : A critical review of the literature. Part II. Chemical Reactions*. Wood and Fiber Science, 1991. **23**(1): p. 69-84.
17. Hardy, J.-M., et al., *Surface free radicals detection using molecular scavenging method on black spruce wood treated with cold, atmospheric-pressure plasmas*. Applied Surface Science, 2015. **359**: p. 137-142.
18. Hse, C.-Y. et M.-I. Kuo, *Influence of extractives on wood gluing and finishing - a review*. Forest Prod. J., 1988. **38**(1): p. 52-56.
19. Plomley, K.F., W.E. Hillis et K. Hirst, *The influence of wood extractives on the glue-wood bond. I. The effect of kind and amount of commercial tannins and crude wood extracts on phenolic bonding*. Holzforschung, 1976. **30**(1): p. 14-19.
20. Jirous-Rajkovic, V., H. Turkulin et E.R. Miller, *Depth profile of UV-induced wood surface degradation*. Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions, 2004. **87**(B4): p. 235-308.
21. Feist, W.C. et D.N.S. Hon, *Chemistry of Weathering and Protection (chapt 11)*, dans *Chemistry of Solid Wood*, R.M. Rowell, Editor. 1984, American Chemical Society: Washington, DC. p. 401-451.
22. Evans, P.D. et W.B. Banks, *Degradation of wood surfaces by water - Weight losses and changes in ultrastructural and chemical composition*. Holz als Roh- und Werkstoff, 1990. **48**(5): p. 159-163.
23. George, B., et al., *Photodegradation and photostabilisation of wood – the state of the art*. Polymer Degradation and Stability, 2005. **88**(2): p. 268-274.
24. Pandey, K.K., *Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood*. Polymer Degradation and Stability, 2005. **90**(1): p. 9-20.
25. Hon, D.N.S. et S.T. Chang, *Surface Degradation of Wood by Ultraviolet Light*. Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition, 1984. **22**: p. 2227-2241.

26. Evans, P.D. et W.B. Banks, *Degradation of wood surfaces by water : Changes in mechanical properties of thin wood stripes*. Holz als Roh- und Werkstoff, 1988. **46**(11): p. 427-435.
27. Sudiyani, Y., et al., *Chemical characteristics of surfaces of hardwood and softwood deteriorated by weathering*. Journal of Wood Science, 1999. **45**: p. 348-353.
28. Sinn, G., et al., *Changes in the surface properties of wood due to sanding*. Holzforschung, 2004. **58**: p. 246-251.
29. Evans, P.D., A.J. Michell et K.J. Schmalzl, *Studies of the degradation and protection of wood surfaces*. Wood Science and Technology, 1992. **26**: p. 151-163.
30. Denes, A.R., et al., *Hexamethyldisiloxane-plasma coating of wood surfaces for creating water repellent characteristics*. Holzforschung, 1999. **53**: p. 318-326.
31. Baysal, E., et al., *Amount of leachant and water absorption levels of wood treated with borates and water repellents*. Bioresource Technology, 2006. **97**(18): p. 2271-2279.
32. Podgorski, L., et al., *Modification of wood wettability by plasma and corona treatments*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2000. **20**: p. 103-111.
33. Lecoq, E., et al., *Pinus Pinaster surface treatment realized in spatial and temporal afterglow DBD conditions*. The European Physical Journal Applied Physics, 2008. **42**(1): p. 47-53.
34. Petrič, M., et al., *Wettability of waterborne coatings on chemically and thermally modified pine wood*. Journal of Coatings Technology and Research, 2007. **4**(2): p. 203-206.
35. Lieberman, M.A. et A.J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. Second ed. 2005, Hoboken, NJ: John Willey & Sons. 757p.
36. Bárdos, L. et H. Baránková, *Plasma processes at atmospheric and low pressures*. Vacuum, 2008. **83**(3): p. 522-527.
37. Berchtikou, A., et al., *Thermometry in Noble Gas Dielectric Barrier Discharges at Atmospheric Pressure using Optical Emission Spectroscopy*. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2011. **18**(1): p. 24-33.
38. Naudé, N., *Étude électrique de la physique d'une décharge de Townsend à la pression atmosphérique et de son interaction avec un générateur : modèle et expérience*. Thèse de génie électrique, 2005, Université Paul Sabatier, Toulouse III: Toulouse, France.

39. Kogelschatz, U., B. Eliasson et W. Egli, *Dielectric-Barrier Discharges. Principle and Applications*. Le Journal de Physique IV, 1997. **07**(C4): p. C4-47-C4-66.
40. Grinevich, V.I., *et al.*, *Application of Dielectric Barrier Discharge for Waste Water Purification*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2011. **31**(4): p. 573-583.
41. Hegemann, D., H. Brunner et C. Oehr, *Plasma Treatment of Polymers to Generate Stable, Hydrophobic Surfaces*. Plasmas and Polymers, 2001. **6**(4): p. 221-235.
42. Brevet international n° WO0013202. 1999.
43. Massines, F., *et al.*, *Physics and chemistry in a glow dielectric barrier discharge at atmospheric pressure : diagnostics and modelling*. Surface and Coatings Technology, 2003. **174-175**: p. 8-14.
44. Massines, F., *et al.*, *Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier*. Journal of Applied Physics, 1998. **83**(6): p. 2950-2957.
45. Westerlind, B., A. Larsson et M. Rigdahi, *Determination of the degree of adhesion in plasma-treated polyethylene/paper laminates*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1987. **7**(3): p. 141-146.
46. Carlsson, C.M.G. et G. Ström, *Reduction and oxydation of cellulose surfaces by means of cold plasma*. Langmuir, 1991. **7**: p. 2492-2497.
47. Felix, J., P. Gatenholm et H.P. Schreiber, *Plasma modification of cellulose fibers effects on some polymer composite properties*. Journal of Applied Polymer Science, 1994. **51**: p. 285-295.
48. Sakata, I., *et al.*, *Improvement of Plybond Strength of Paperboard by Corona Treatment*. Journal of Applied Polymer Science, 1991. **42**: p. 2099-2104.
49. Chen, H.Y. et E. Zavarin, *Interactions of cold radiofrequency plasma with solid wood - I. Nitrogen permeability along the grain*. Journal of Wood Chemistry and Technology, 1990. **10**(3): p. 387-400.
50. Aydin, I. et C. Demirkir, *Activation of Spruce Wood Surfaces by Plasma Treatment After Long Terms of Natural Surface Inactivation*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2010. **30**(5): p. 697-706.
51. Abbasipour, M., *et al.*, *Wood surface functionalization by means of low-pressure air plasma*. Radiation Effects and Defects in Solids, 2012. **167**(11): p. 814-825.

52. Acda, M.N., *et al.*, *Effects of plasma modification on adhesion properties of wood*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2012.
53. Wolkenhauer, A., *et al.*, *Investigation of Wood and Timber Surface Modification by Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure*. Plasma Processes and Polymers, 2007. **4**(S1): p. S470-S474.
54. Wolkenhauer, A., H. Militz et W. Viöl, *Increased PVA-Glue Adhesion on Particle Board and Fibre Board by Plasma Treatment*. Holz als Roh- und Werkstoff, 2008. **66**: p. 143-145.
55. Odrášková, M., *et al.*, *Plasma Activation of Wood Surface by Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2008. **28**(2): p. 203-211.
56. Avramidis, G., *et al.*, *Plasma treatment of wood and wood-based materials to generate hydrophilic or hydrophobic surface characteristics*. Wood Material Science and Engineering, 2009. **4**(1-2): p. 52-60.
57. Avramidis, G., *et al.*, *Improved absorption characteristics of thermally modified beech veneer produced by plasma treatment*. European Journal of Wood and Wood Products, 2011. **70**(5): p. 545-549.
58. Avramidis, G., *et al.*, *Influence of air plasma treatment at atmospheric pressure on wood extractives*. Polymer Degradation and Stability, 2012. **97**(3): p. 469-471.
59. Sakata, I., *et al.*, *Activation of Wood Surface by Corona Treatment to Improve Adhesive Bonding*. Journal of Applied Polymer Science, 1993. **49**: p. 1251-1258.
60. Topala, I. et N. Dumitrascu, *Dynamics of the wetting process on dielectric barrier discharge (DBD)-treated woods surfaces*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2007. **21**(11): p. 1089-1096.
61. Lukowsky, D. et G. Hora, *Pretreatments of Wood to Enhance the Performance of Outdoor Coatings*. Macromolecular Symposia, 2002. **187**: p. 77-85.
62. Rehn, P. et W. Viöl, *Dielectric barrier discharge treatments at atmospheric pressure for wood surface modification*. Holz als Roh- und Werkstoff, 2003. **61**: p. 145-150.
63. Rehn, P., *et al.*, *Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure*. Surface and Coatings Technology, 2003. **174-175**: p. 515-518.
64. Vander Wielen, L.C., *et al.*, *Mechanism of dielectric-barrier discharge initiated wet-strength development*. Journal of Applied Polymer Science, 2005. **98**(5): p. 2219-2225.

65. Busnel, F., *et al.*, *Modification of Sugar Maple (Acer saccharum) and Black Spruce (Picea mariana) Wood Surfaces in a Dielectric Barrier Discharge (DBD) at Atmospheric Pressure*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2010. **24**(8-10): p. 1401-1413.
66. Custódio, J., *et al.*, *Activation of timber surfaces by flame and corona treatments to improve adhesion*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2009. **29**(2): p. 167-172.
67. Wolkenhauer, A., *et al.*, *Sanding vs. plasma treatment of aged wood: A comparison with respect to surface energy*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2009. **29**(1): p. 18-22.
68. Jamali, A. et P.D. Evans, *Etching of wood surfaces by glow discharge plasma*. Wood Science and Technology, 2011. **45**(1): p. 169-182.
69. Evans, P.D., M. Ramos et T. Senden. *Modification of Wood using a Glow-discharge Plasma Derived from Water*. in *European Conference on Wood Modification*. 2007. Cardiff, United Kingdom.
70. Setoyama, K., *Surface modification of wood by plasma treatment and plasma polymerization*. Journal of Photopolymer Science and Technology, 1996. **9**(2): p. 243-250.
71. Mahlberg, R., *et al.*, *Effect of oxygen and hexamethyldisiloxane plasma on morphology, wettability and adhesion properties of polypropylene and lignocellulosics*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1998. **18**: p. 283-297.
72. Klarhöfer, L., W. Viöl et W. Maus-Friedrichs, *Electron spectroscopy on plasma treated lignin and cellulose*. Holzforschung, 2010. **64**(3).
73. Prigent, J., *et al.*, *Determination of active species in the modification of hardwood samples in the flowing afterglow of N₂ dielectric barrier discharges open to ambient air*. Cellulose, 2015. **22**(1): p. 811-827.
74. Prigent, J., *et al.*, *Modification of hardwood samples in the flowing afterglow of N₂-O₂ dielectric barrier discharges open to ambient air*. Cellulose, 2015. **22**(5): p. 3397-3408.
75. Moisan, M., *et al.*, *Sterilization/disinfection of medical devices using plasma: the flowing afterglow of the reduced-pressure N₂-O₂ discharge as the inactivating medium*. The European Physical Journal Applied Physics, 2013. **63**(1): p. 10001.

76. Gindl, M., G. Sinn et S. Stanzl-Tschegg, *The effects of ultraviolet light exposure on the wetting properties of wood*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2006. **20**(8): p. 817-828.
77. Fanelli, F., R. d'Agostino et F. Fracassi, *GC-MS Investigation of Hexamethyldisiloxane-Oxygen Fed Cold Plasmas: Low Pressure Versus Atmospheric Pressure Operation*. Plasma Processes and Polymers, 2011. **8**(10): p. 932-941.
78. Morent, R., et al., *Organic-inorganic behaviour of HMDSO films plasma-polymerized at atmospheric pressure*. Surface and Coatings Technology, 2009. **203**(10-11): p. 1366-1372.
79. Massines, F., et al., *Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by Townsend dielectric barrier discharge*. Surface and Coatings Technology, 2005. **200**(5-6): p. 1855-1861.
80. Fanelli, F., et al., *Insights into the Atmospheric Pressure Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Thin Films from Methylsiloxane Precursors*. Plasma Processes and Polymers, 2012. **9**(11-12): p. 1132-1143.
81. Reuter, R., et al., *The Role of Oxygen and Surface Reactions in the Deposition of Silicon Oxide like Films from HMDSO at Atmospheric Pressure*. Plasma Processes and Polymers, 2012. **9**(11-12): p. 1116-1124.
82. Sonnenfeld, A., et al., *Deposition Process Based on Organosilicon Precursors in Dielectric Barrier Discharges at Atmospheric Pressure - A comparison*. Plasmas and Polymers, 2002. **6**(4): p. 237-266.
83. Massines, F., et al., *Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges*. The European Physical Journal Applied Physics, 2009. **47**(2): p. 22805.
84. Podgorski, L., et al., *Surface modification of wood by plasma polymerisation*. Pigment and Resin Technology, 2001. **31**(1): p. 33-40.
85. Asandulesa, M., I. Topala et N. Dumitrascu, *Effect of helium DBD plasma treatment on the surface of wood samples*. Holzforschung, 2010. **64**(2).
86. Bente, M., et al., *Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure for creating water repellent characteristics*. Holz als Roh- und Werkstoff, 2004. **62**(3): p. 157-163.

87. Klarhöfer, L., *et al.*, *Investigation of pure and plasma treated spruce with surface analytical techniques*. European Conference on Wood Modification, 2005.
88. Pabeliña, K.G., C.O. Lumban et H.J. Ramos, *Plasma impregnation of wood with fire retardants*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2012. **272**: p. 365-369.
89. Lecoq, E., *et al.*, *Wood Protective Fungicidal Treatment: Quaternary Ammonium Molecules Grafting on Cellulose Assisted by Afterglows at Atmospheric Pressure*. Plasma Processes and Polymers, 2013. **10**(2): p. 150-160.

Chapitre II – Dispositifs expérimentaux et méthodes de caractérisation

2.1. Introduction

Les décharges à barrière diélectrique se présentent sous plusieurs configurations, allant des électrodes transparentes en configuration plan-plan pour des applications telles que les écrans plats, aux configurations cylindriques pour la production d’ozone (voir Fig. 1.5). Dans l’optique de réaliser une étude fondamentale de pointe des plasmas à la pression atmosphérique destinés au dépôt de revêtements fonctionnels sur le bois, nous avons d’abord mis au point une DBD plan-plan pouvant être opérée sous atmosphère contrôlée. Permettant un meilleur contrôle des différents paramètres opératoires, notamment la composition du gaz plasmagène, ce système a été utilisé pour l’analyse des propriétés fondamentales du plasma ainsi que pour les études de dynamique de croissance des revêtements. Par la suite, un second système, n’étant pas prévu à la base pour le dépôt de couches mince par plasma, a été modifié pour réaliser une étude préliminaire de dépôt sur bois en configuration jet. Étant donné que les montages et diagnostics sont généralement décrits dans les articles présentés plus loin, le présent chapitre propose une brève description des deux systèmes avec certains détails ne figurant pas forcément dans ces articles.

2.2. Présentation des enceintes plasma

2.2.1. DBD en configuration plan-plan sous atmosphère contrôlée

La figure 2.1-A présente le schéma de la DBD en configuration plan-plan mise au point dans le but de produire des décharges sous atmosphère contrôlée. Ce réacteur à plasma consiste en une chambre en acier inoxydable sur laquelle sont installés plusieurs ports. Préalablement à l’introduction du gaz plasmagène à la pression atmosphérique, le système est évacué avec une pompe mécanique jusqu’à environ 0,1 Torr (minimum de la jauge). Un port optique à l’avant, fabriqué de silice fondue permettant le passage des rayons UV, permet d’effectuer des mesures d’imagerie et de spectroscopie optique d’émission. La figure 2.1-B présente le support à électrode fabriqué en polyformaldéhyde, un matériel possédant une excellente résistance

chimique, une bonne stabilité dimensionnelle, ainsi que d'excellentes propriétés d'isolation électrique et de résistance thermique.

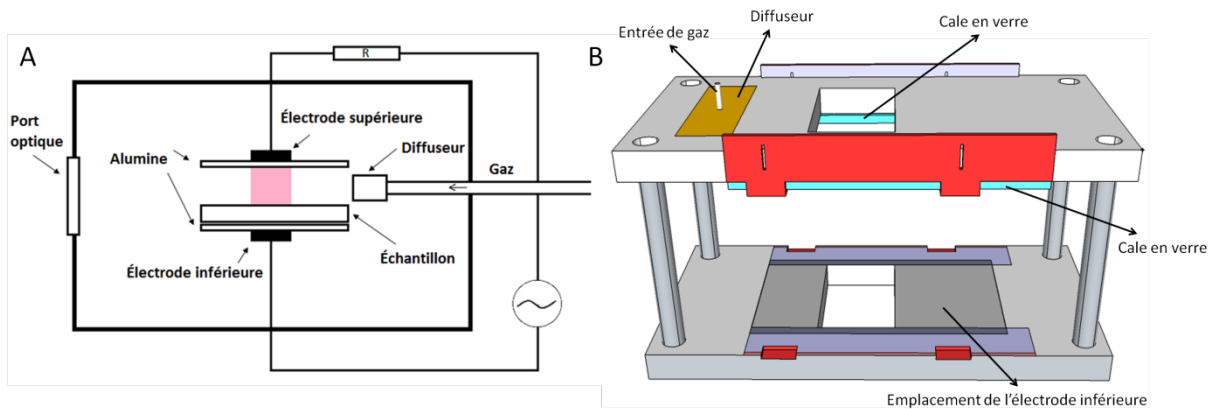


Figure 2.1: **A:** Schéma du réacteur DBD à la pression atmosphérique fonctionnant sous atmosphère contrôlée avec un échantillon de bois placé sur l'électrode inférieure. **B:** Représentation tridimensionnelle du support à électrodes et de la position du diffuseur ainsi que des cales en verre permettant, entre autres, de tenir les électrodes en place.

Le flux de gaz entrant est contrôlé par des débitmètres massiques et une valve collectrice permet le mélange avec plusieurs autres gaz ou traces gazeuses préalablement à l'introduction dans la chambre. Le flux total pouvant être injecté dans le système est de 16 litres standards par minute (LSM) et une micro valve permet un léger pompage afin de maintenir la pression constante. Avant d'être injecté dans l'espace interélectrode, le mélange gazeux passe par un diffuseur qui consiste en un bloc dans lequel le passage du gaz est partiellement entravé, permettant de « casser » le jet provenant du tube cylindrique et ainsi rediriger et uniformiser le flux dans le volume de la décharge. En effet, plusieurs études montrent que les dépôts réalisés par DBD sont fortement influencés par l'uniformité du flux de gaz [1, 2]. La distance entre l'électrode supérieure et la surface d'un échantillon de bois placé sur l'électrode inférieure est maintenue uniforme à l'aide de deux plaques de verre d'épaisseur sélectionnée (typiquement 4 mm pour l'hélium et 1 mm pour l'azote) qui contribuent également à diriger le flux gazeux dans la zone de décharge et maintenir en place les électrodes. Les emplacements de ces dernières ainsi que celui du diffuseur sont représentés à la figure 2.1-B.

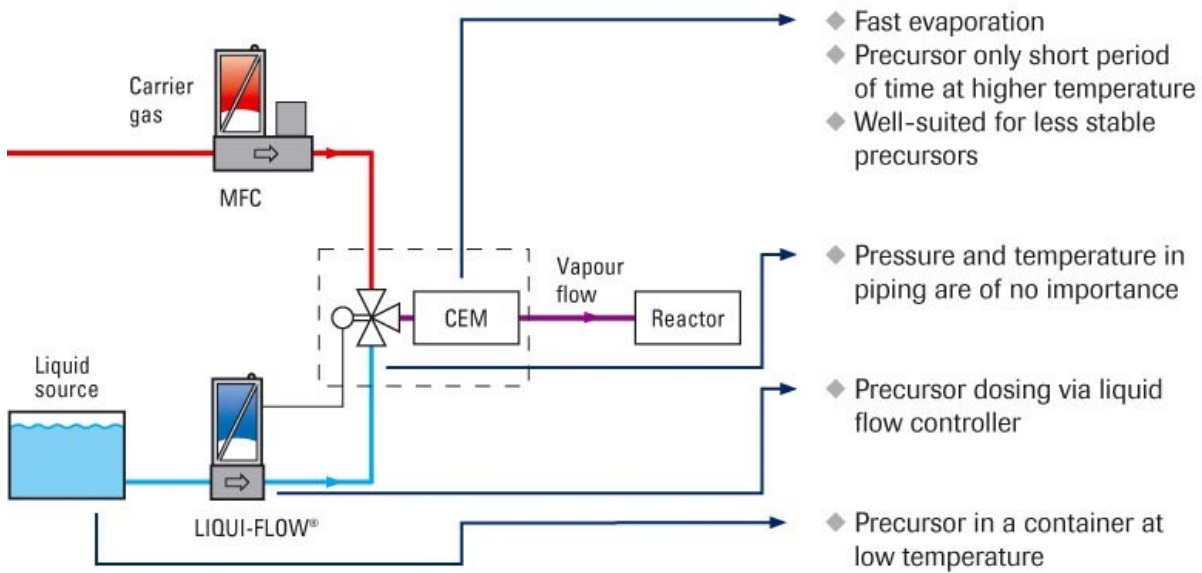


Figure 2.2: Schéma de fonctionnement d'un évaporateur (CEM) et des débitmètres associés. Tiré de [3].

Les précurseurs destinés au PECVD sur bois et étudiés dans le cadre de cette thèse étant liquides à température ambiante, deux systèmes d'évaporation et de mélange sont également connectés au système. Le principe de fonctionnement de ceux-ci est illustré à la figure 2.2. Brièvement, le précurseur liquide est mis sous pression à l'aide d'un gaz inerte dans une chambre à température ambiante avant d'être envoyé vers un débitmètre liquide approvisionnant le CEM (« *Controlled Evaporation Mixing* »). Le flux du gaz vecteur est, quant à lui, contrôlé par un débitmètre massique et est envoyé directement dans la valve collectrice. Le précurseur est alors évaporé par chauffage et vaporisé directement dans le gaz porteur produisant ainsi un mélange gazeux composé d'une très faible quantité de précurseur. Dans le cas du HMDSO, par exemple, celui-ci est chauffé à 60°C et les taux d'injection dans le gaz plasmagène peuvent varier approximativement entre 10 et 200 ppm pour un apport de 3 LSM d'hélium. Le calcul de cette concentration en ppm se fait en déterminant le ratio molaire entre la quantité de précurseur injectée et la quantité de gaz vecteur. Par exemple, pour l'ajout de 35 mg/h de HMDSO dans 3 LSM d'hélium¹, la concentration en ppm sera :

¹ Les valeurs de masse molaire, de densité et de poids moléculaire sont tirées de www.engineeringtoolbox.com, page consultée le 15 décembre 2016.

$$\frac{35 \text{ mg h}^{-1}}{3 \text{ L min}^{-1}} \times \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}} \times \frac{1 \text{ mol}}{162 \, 378 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ L}}{0,001 \text{ m}^3} \times \frac{\text{m}^3}{166,4 \text{ g}} \times \frac{4,002 \text{ g}}{\text{mol}} \times 10^6 \text{ ppm} = 28,8 \text{ ppm} \quad (\text{Éq. 2.1})$$

Finalement, afin d'éviter la condensation du précurseur dans la ligne menant au diffuseur, celle-ci peut être chauffée à l'aide de câbles chauffants.

La décharge est maintenue entre deux électrodes métalliques en argent de dimensions $25 \times 55 \text{ mm}$ et peintes à la surface de plaques d'alumine (Al_2O_3) de dimensions $75 \times 115 \text{ mm}$ et de $0,635 \text{ mm}$ d'épaisseur. Ces dernières, schématisées à la figure 2.3, agissent à titre de diélectriques permettant d'empêcher le passage à l'arc. Un câble haute-tension est soudé directement à la peinture d'argent constituant l'électrode supérieure qui est ensuite recouverte d'une résine époxy isolante afin d'éviter tout court-circuit entre celle-ci et les parois métalliques de la chambre mises à la masse. Finalement, l'électrode inférieure, utilisée en tant que support d'échantillon, est reliée à la masse via une résistance de mesure de $49,7 \Omega$.

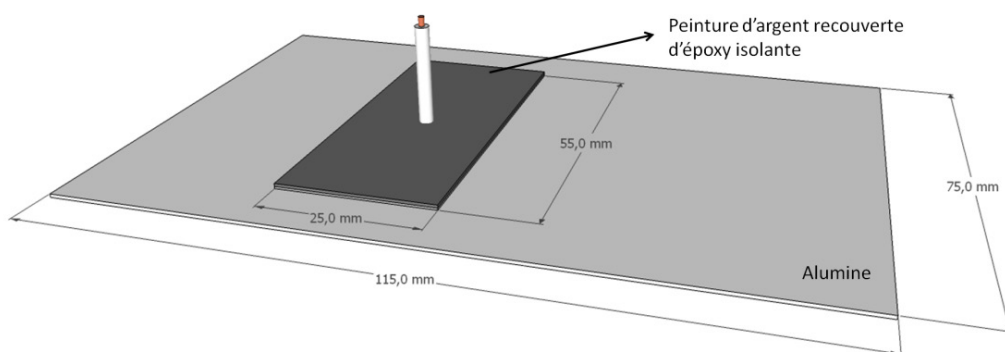


Figure 2.3: Représentation tridimensionnelle des électrodes d'argent de la DBD en configuration plan-plan opérant sous atmosphère contrôlée. Celles-ci sont peintes directement à la surface des diélectriques en alumine.

Le circuit électrique utilisé pour alimenter le plasma est décrit dans les articles présentés plus loin, mais brièvement, celui-ci est constitué d'un générateur de fonction arbitraire Tektronix AFG 3021B fournissant le signal de référence qui est ensuite appliqué à l'entrée d'un amplificateur de puissance linéaire (Crest Audio CC4000). Dans le cadre de cette thèse et pour un gaz vecteur d'hélium, la stimulation électrique est sinusoïdale avec une fréquence de $12,0 \text{ kHz}$ et une tension appliquée généralement de $3,5 \text{ kV}$ de crête à crête. Une résistance de

protection de 4Ω est insérée à la sortie de l'amplificateur en série avec le primaire d'un transformateur élévateur de tension (Montoux). La mesure du voltage appliqué se fait à l'aide d'une sonde haute-tension Tektronix P6015, alors que le courant circulant dans le système est déterminé à partir d'une mesure du voltage aux bornes de la résistance de mesure insérée en série dans le circuit. Ces deux dernières mesures sont visualisées et enregistrées à l'aide d'un oscilloscope Tektronix TDS 2014C. Une discussion détaillée sur l'analyse de celles-ci sera faite plus loin (§2.3.1).

2.2.2. DBD en configuration jet ouvert à l'air ambiant

Bien que les plasmas créés à la pression atmosphérique sous atmosphère contrôlée présentent l'avantage d'être quasiment entièrement dépourvus de contaminants atmosphériques pouvant influencer les propriétés du plasma, et donc, les caractéristiques des revêtements déposés (voir §4.3), ces derniers ne sont pas idéaux d'un point de vue industriel. En effet, le pompage de l'enceinte et des échantillons de bois préalablement au traitement plasma n'est pas compatible avec les cadences de production requises. C'est pourquoi le recours aux configurations « jet » est de plus en plus fréquent, par exemple pour la modification de surface du polytéréphtalate d'éthylène, un polymère largement utilisé dans l'industrie de l'embouteillage de boissons gazeuses [4]. Néanmoins, les jets issus de plasmas tubulaires présentent l'inconvénient de ne couvrir qu'une modeste surface, requérant plusieurs passages pour traiter des échantillons de taille appréciable. Ce type de jets induit également des difficultés supplémentaires au niveau de l'uniformité globale du traitement. La DBD en configuration jet se présente alors comme une alternative attrayante au problème de recouvrement sur des substrats de grande taille. De plus, cette configuration est analogue à la configuration plan-plan présentée précédemment, permettant l'utilisation des mêmes outils de diagnostic.

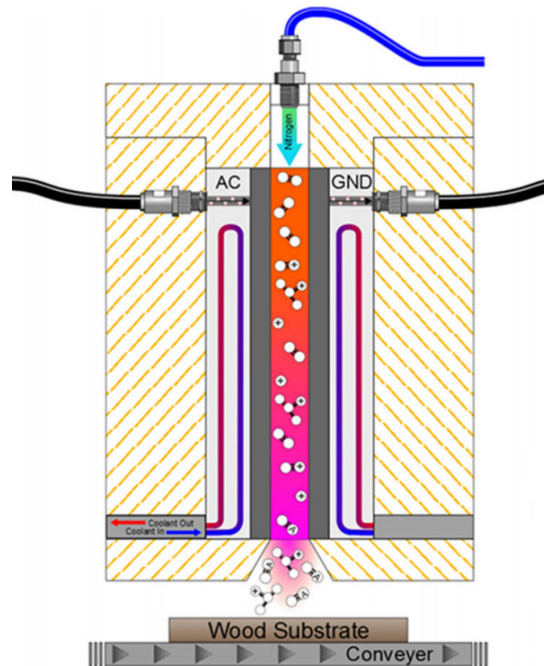


Figure 2.4: Schéma en coupe du système ATMOS utilisé pour les dépôts en jet de post décharge (§5.2). Tiré de [5].

Le système que nous avons utilisé dans cette thèse est commercialisé par Plasmionique Canada (série ATMOS). Il permet le traitement de surfaces jusqu'à 14 cm de largeur en opérant la DBD avec d'importants flux gazeux. Ceux-ci sont nécessaires afin de pousser jusqu'à la surface des échantillons les espèces actives produites en amont dans le plasma. Pour les espèces dont le temps de vie moyen à la pression atmosphérique est de l'ordre de 10^{-3} s avec une distance entre la sortie du plasma et la surface des échantillons placés en dessous de l'ordre du millimètre, des vitesses de gaz supérieures à 1m/s sont nécessaires ; ceci correspond à des débits > 12 LPM en supposant une ouverture d'environ 2 cm^2 ($14 \text{ cm} \times 0,14 \text{ cm}$).

Un schéma du système ATMOS est présenté à la figure 2.4. Brièvement, le système, ouvert à l'air ambiant, est composé de deux électrodes métalliques circulaires d'une superficie de 285 cm^2 , recouvertes de silice fondue et refroidies par un système de circulation d'eau afin de minimiser le chauffage causé par l'utilisation de gaz moléculaires. L'épaisseur des diélectriques recouvrant les électrodes est de 0,5 mm et un l'espace interélectrode est fixé à 1,4 mm. Similairement au système sous atmosphère contrôlée, les flux de gaz sont contrôlés par deux débitmètres massiques et une chambre externe permet le mélange de deux gaz distincts.

Chaque débitmètre peut envoyer indépendamment jusqu'à 63 LSM pour un flux total de 126 LSM. Ce système est dépourvu d'évaporateur et de débitmètre liquide et les précurseurs injectés doivent donc être gazeux à la température ambiante. Le temps de traitement total est fixé par le nombre de passages effectués par les échantillons de bois emportés par un convoyeur à vitesse variable sous le jet de plasma. Les mesures de spectroscopie d'émission sont faites en plaçant une fibre directement sous le jet de plasma et pointant vers l'espace interélectrode.

À l'instar de la DBD sous atmosphère contrôlée, le circuit électrique utilisé pour alimenter le plasma est constitué d'un générateur de courant alternatif variable (GW Instec GAG810) connecté à un amplificateur de puissance linéaire (ALC AL-1400-HF-A). Dans le cadre des mesures présentées à la section 5.2, pour des gaz vecteurs d'argon et d'azote, la stimulation électrique est sinusoïdale avec une fréquence de 9,0 kHz et des tensions appliquées généralement de 10,0 et 21,0 kV crête-à-crête respectivement. La sortie de l'amplificateur est connectée en série avec un fusible et avec le primaire d'un transformateur élévateur conçu pour fonctionner dans la gamme de fréquences étudiées. Une sonde haute-tension Tektronix P6015-A permet de mesurer le voltage appliqué alors qu'une bobine de Rogowski permet de mesurer le courant circulant dans le système. Les résultats sont visualisés et enregistrés à l'aide d'un oscilloscope Tektronix TDS 2012B. L'analyse électrique, analogue à celle conduite pour la DBD sous atmosphère contrôlée, est présentée dans la section suivante.

2.3. Diagnostics de la décharge

De manière générale, les décharges contrôlées par barrière diélectrique sont étudiées par des méthodes dites non-perturbatrices permettant d'analyser les propriétés du plasma sans toutefois en affecter les caractéristiques. Puisque les deux configurations explorées au cours de cette thèse sont de type DBD (voir §2.2), les techniques de caractérisation présentées ci-dessous ont été employées aussi bien pour l'étude du plasma en configuration plan-plan que pour l'analyse de la configuration jet.

2.3.1. Mesures courant-tension

La caractérisation électrique d'une DBD se fait habituellement via des mesures de tension appliquée au système, V_a , (à l'aide d'une sonde haute tension) et du courant circulant dans la cellule de décharge, I_m (aux bornes d'une résistance en série avec le système ou d'une bobine de Rogowski). Ces mesures permettent de déterminer facilement le régime opératoire de la DBD (homogène versus filamentaire). En effet, une décharge dite homogène se distingue par la présence d'un seul pic de courant par demi-période du signal appliqué. Ce régime est recherché étant donné l'uniformité de la décharge permettant le dépôt de couches minces homogènes. Pour leur part, les décharges dites filamentaires sont constituées de plusieurs microdécharges de courte durée (<100 ns), de faibles dimensions (< 200 microns de diamètre) et très intenses (densités électroniques élevées). Dans ce cas, l'application de tels « plasmas » au dépôt de couches minces n'est pas du tout attrayante puisque cela est homologué à déposer point par point, pouvant donner lieu à des dépôts très inhomogènes.

La figure 2.5 présente le circuit équivalent d'une DBD typique sur lequel V_d représente la tension aux bornes des diélectriques (Al_2O_3 ou silice fondue), C_d correspond à la capacitance équivalente des diélectriques, V_g représente la tension au gaz, C_g symbolise la capacitance du gaz, et finalement I_d représente le courant de décharge.

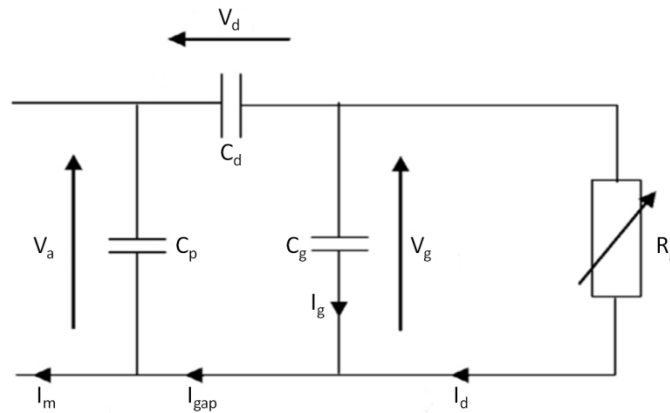


Figure 2.5: Circuit équivalent typique d'une DBD. La décharge allumée correspond à la résistance variable, R_g , en parallèle avec la capacitance au gaz, C_g . La capacité C_d représente soit la capacitance équivalente des deux diélectriques ou encore de la capacitance équivalente des diélectriques et de l'échantillon posé sur l'électrode inférieure, le cas échéant. Finalement, C_p représente la capacitance parasite du système. Adapté de [6].

Puisque les grandeurs physiques nous intéressant sont celles du voltage appliqué au gaz et du courant de conduction (associé au chauffage ohmique des électrons), et que ces valeurs ne sont pas mesurables directement, elles doivent être déduites à partir des mesures de V_a et de I_m en y apportant quelques correctifs afin de tenir compte des différents éléments composant le circuit électrique du système [7, 8]. Il est toutefois possible de déterminer théoriquement certains des paramètres présentés à la figure 2.5 puisqu'ils sont intrinsèques aux matériaux utilisés et à leur configuration spatiale. Par exemple, la valeur de la capacitance du gaz est déterminée par la relation simple :

$$C_g = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \text{ gaz } A}{d} \quad (\text{Éq. 2.2})$$

avec, ε_0 , la permittivité du vide ($8,85 \times 10^{-12}$ F m⁻¹), $\varepsilon_r \text{ gaz}$, la permittivité relative du gaz plasmagène, A , l'aire de la zone de décharge et d , la valeur du gap gazeux entre les deux électrodes. Dans le cas de l'hélium, pour un gap de 4 mm et des électrodes de 2.5×5.5 cm, la valeur de la capacitance associée au gaz correspond à environ 3,04 pF. Ces valeurs correspondent à celles de la configuration plan-plan présentée à la section 2.2.1. La permittivité des diélectriques en alumine, quant à elle, peut être déterminée similairement via une mesure de permittivité relative avec un RLC mètre. Toujours dans la même configuration d'électrodes et pour un niveau de pureté de l'alumine de 96%, C_d correspond à 95,4 pF ($\varepsilon_r = 9,96$). Lorsque le plasma n'est pas allumé, mais qu'une tension non-nulle est appliquée au système, la résistance variable, R_g , est infinie et I_m correspond à une mesure du courant de déplacement uniquement, il devient alors possible de déterminer la valeur de la capacitance parasite, C_p :

$$C_{\text{éq}} = C_p + \frac{C_d C_g}{C_d + C_g} \quad (\text{Éq. 2.3})$$

Pour sa part, la capacitance totale du système, $C_{\text{éq}}$, est obtenue par un ajustement de la courbe du courant de déplacement avec un modèle théorique RC parallèle. Pour la DBD sous atmosphère contrôlée, la valeur de la capacitance équivalente du système mesurée pour un plasma éteint et sans échantillon est de 5,61 pF, signifiant que la valeur de la capacitance parasite

du système est de 2,66 pF. Évidemment, lorsqu'un échantillon de bois est introduit dans le système sur l'électrode inférieure, celui-ci agit comme un diélectrique supplémentaire et doit être considéré dans ce calcul. La valeur de la capacitance équivalente, C_{eq} , peut alors prendre des valeurs comprises entre 4,75 et 5,35 pF étant donné la nature très variable des substrats. Lorsque la tension appliquée passe au-delà de la tension de claquage, permettant ainsi de créer le plasma, la résistance variable associée au gaz diminue et le courant mesuré résulte d'une contribution conductive et d'une contribution capacitive. Le courant de conduction, I_c , circulant dans la cellule de décharge s'obtient donc en soustrayant le courant de déplacement, I_d , de la mesure du courant total, I_m . Puisque le courant de déplacement résulte de la nature capacitive du gaz, on peut écrire:

$$I_c(t) = I_m(t) - I_d(t) = I_m(t) - C_g \frac{dV_g(t)}{dt} \quad (\text{Éq. 2.4})$$

Quant à V_g , sachant que les chutes de potentiel du circuit ont lieu aux bornes des diélectriques, V_d , et du gaz, V_g , sa valeur est déterminée par :

$$V_g(t) = V_a(t) - V_d(t) \quad (\text{Éq. 2.5})$$

Et puisque la capacitance, C_d , des diélectriques est connue,

$$V_g(t) = V_a(t) - \frac{1}{C_d} \int I_m(t) dt \quad (\text{Éq. 2.6})$$

La figure 2.6 présente un exemple de courbe de courant-tension pour une DBD homogène en hélium pur avant (tel que mesurée) et après analyse dans le contexte du circuit équivalent présenté plus haut. Après claquage, on remarque que la tension gaz chute lorsque le courant de conduction augmente. Ce phénomène résulte de la transition du régime de Townsend au régime luminescent due à la formation de la colonne positive. Nous reviendrons sur ces aspects plus loin.

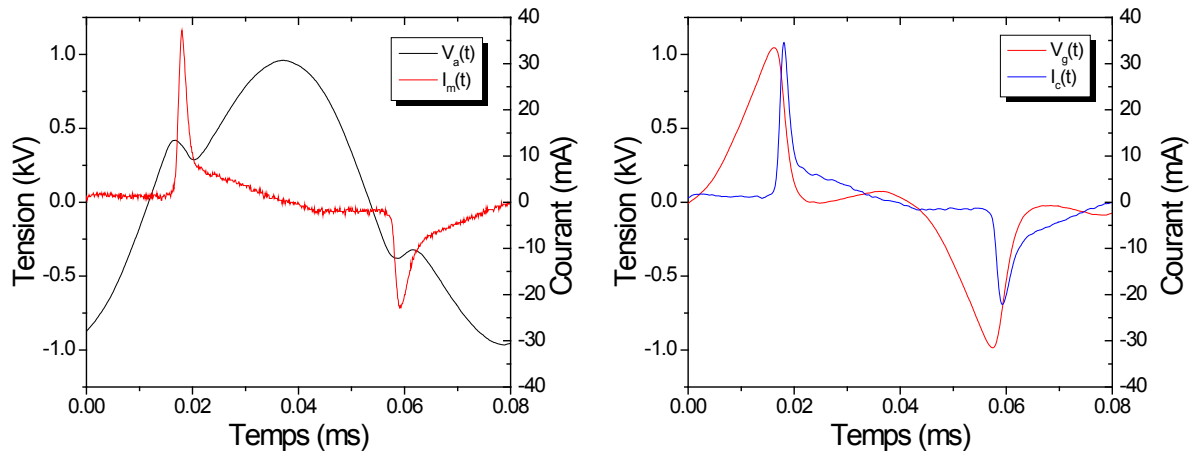


Figure 2.6: Caractéristiques électriques typiques mesurées (V_a , I_m) et traitées (V_g , I_c) pour une décharge lumineuse entretenue en hélium à 12,0 kHz et 1,90 kV_{C-C}.

Comme la capacitance équivalente du système peut varier passablement pour chaque nouvel échantillon de bois placé sur l'électrode inférieure, il est commun de déterminer la puissance dissipée dans la décharge et d'utiliser ce paramètre comme référence. Le calcul se fait à partir de la tension appliquée au gaz et du courant de conduction :

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T V_g(t) I_c(t) dt \quad (\text{Éq. 2.7})$$

où T représente la période du signal de la tension appliquée. Cependant, lorsque la décharge passe en régime filamentaire pour une raison ou une autre (ajout d'oxygène, dégazage des échantillons, concentration de précurseur élevée, etc.), cette méthode n'est plus applicable étant donné la difficulté de mesurer proprement le courant de conduction qui se compose alors d'une multitude de pics de courte durée (10 à 100 ns) et distribués aléatoirement dans le cycle de décharge. Il faut alors avoir recours à la quantité de charges circulant dans le circuit, Q , mesurée aux bornes d'un condensateur inséré en série avec la décharge en lieu et place de la résistance de mesure. Cette mesure permet de tracer une courbe de Q en fonction de la tension appliquée, V_a , couramment appelée figure de Lissajous, dont un exemple est présenté à la figure 2.7. La puissance dissipée dans la décharge est alors équivalente à l'aire de la figure ainsi obtenue.

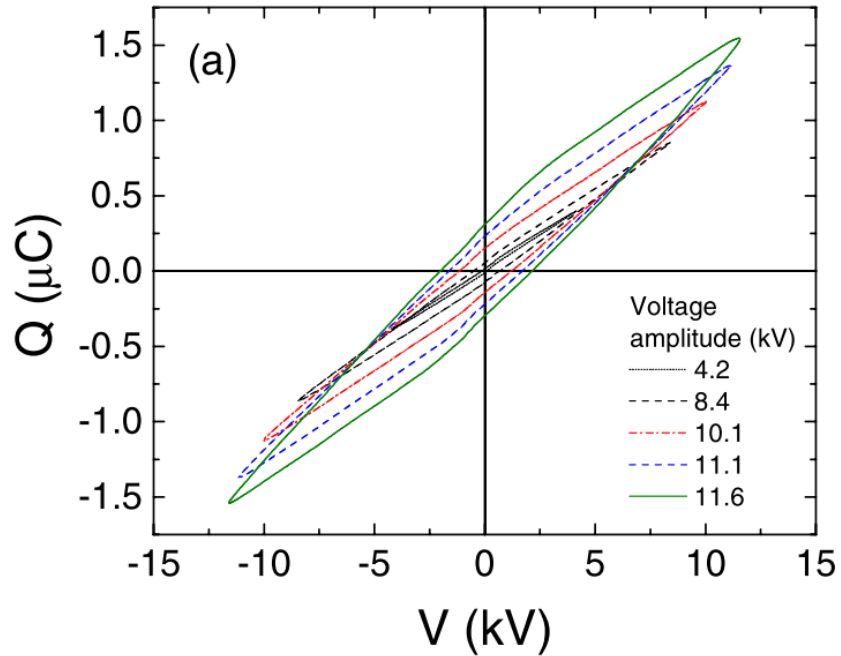


Figure 2.7 : Exemple de figure de Lissajous pour une décharge à barrière diélectrique d’azote à la pression atmosphérique. Tiré de [9].

2.3.2. Comportement électrique d’une DBD

Les DBD à la pression atmosphérique sont habituellement entretenues par des signaux dans la gamme des kilohertz et leur comportement électrique en régime homogène est analogue à celui observé pour une décharge basse pression en courant continu en fonction de la tension appliquée. De manière générale, lorsque la tension appliquée aux bornes des électrodes d’une DBD est trop faible pour qu’il y ait claquage, seul un courant capacitif dû à la variation temporelle du champ électrique est présent : le courant de conduction est strictement nul. Lorsque la tension au gaz augmente jusqu’à la tension de claquage, le courant de décharge augmente abruptement. Pour illustrer l’évolution des divers régimes de décharge, il est judicieux de tracer des courbes de V_g en fonction de I_c dont un exemple est illustré à la figure 2.8-A pour une décharge de néon en courant continu et à une pression de 1 Torr . À titre de comparaison, la figure 2.8-B montre le comportement électrique d’une décharge à barrière diélectrique entretenue dans l’hélium à la pression atmosphérique.

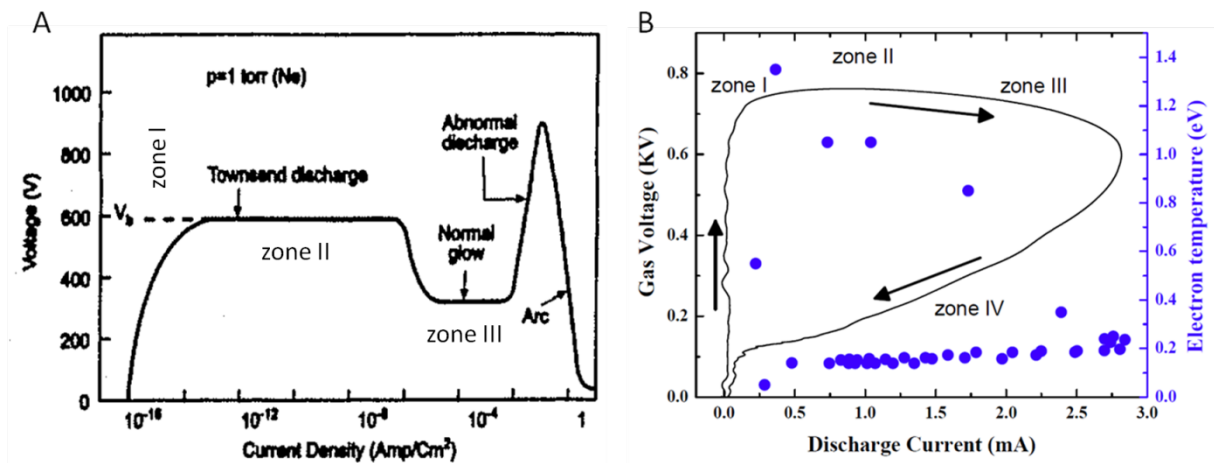


Figure 2.8: A : Relation entre la densité de courant et la tension au gaz pour un plasma DC de néon à une pression de 1 Torr. B : Relation entre la tension appliquée au gaz, le courant de décharge et la température des électrons d'une DBD d'hélium pur à la pression atmosphérique. A est adapté de [10] et B est tiré de [6].

Initialement, seuls quelques électrons sont naturellement présents dans la cellule de décharge, résultant de l'ionisation par la radiation cosmique ou encore par de la radioactivité. L'augmentation de la tension appliquée permet d'accélérer ces électrons qui peuvent à leur tour créer de nouveaux porteurs de charge en ionisant le gaz plasmagène par impact électronique. À ce stade, la tension appliquée demeure inférieure à la tension de claquage et l'ionisation ne suffit pas à créer et entretenir un plasma.

L'augmentation subséquente de la tension appliquée mène au phénomène d'avalanche électronique consistant en la multiplication des porteurs et résultant en la création d'une décharge si le champ est suffisamment élevé. Ce régime, qui coïncide avec la zone 1 sur la figure 2.8, est initialement caractérisé par une forte augmentation du voltage à faible courant et correspond à une décharge qui n'est pas auto-entretenu, c'est-à-dire qu'il n'y a pas encore d'émission d'électrons secondaires à la cathode permettant un apport supplémentaire en électrons. Le plateau de Townsend est atteint pour l'augmentation du courant se faisant à une tension au gaz pratiquement constante (zone 2 de la figure 2.8). À ce stade, l'émission secondaire de la cathode par bombardement ionique contribue à l'entretien de la décharge et le champ électrique est relativement constant de la cathode à l'anode. Ce régime ne constitue pas véritablement un plasma étant donné l'absence de neutralité macroscopique.

La transition du régime de Townsend vers le régime luminescent se fait d'abord en passant par le régime luminescent subnormal caractérisé par une baisse de la tension au gaz et une déformation du champ électrique, élevé à la cathode et pratiquement nul à l'anode. Cette asymétrie résulte de l'augmentation de la densité de courant, conduisant à l'accoisement de la densité de particules chargées. Le champ électrique à la cathode entraîne alors l'accroissement de la multiplication électronique et il y a création, près de l'anode, d'un véritable plasma (neutralité macroscopique), auto-entretenu, donnant lieu à la formation de la colonne positive (zone 3 de la figure 2.8 et figure 2.9). En régime luminescent normal, la configuration de la décharge avec sa structure de zones devient alors analogue à celle du plasma DC, illustrée à la figure 2.9. À ce stade, nous retrouvons différentes zones, de l'anode à la cathode : la lueur anodique, la colonne positive, la zone sombre de Faraday, la lueur négative, la zone sombre cathodique et finalement la lueur cathodique.

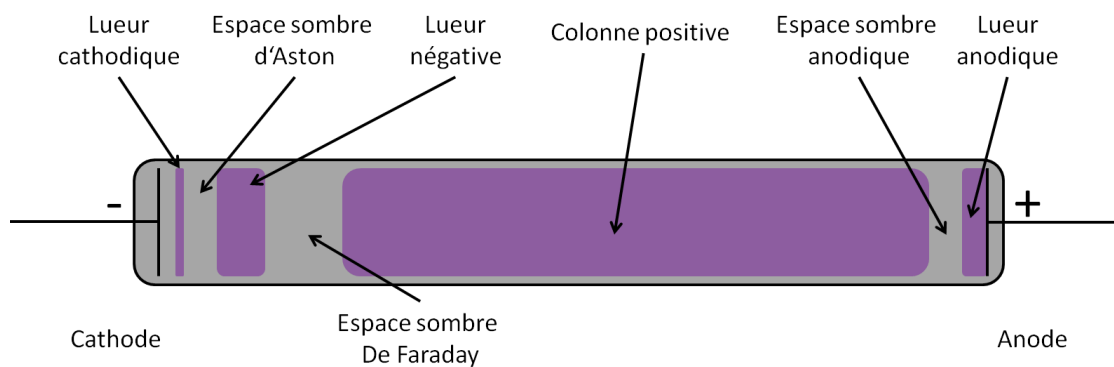


Figure 2.9 : Configuration spatiale (zones) d'une décharge luminescente en courant continu.

L'analyse et les détails concernant chacune des régions d'un plasma luminescent à la pression atmosphérique dépassent largement le cadre de ce travail et ont été amplement étudiés dans la littérature [10, 11]. Notons toutefois, que la colonne positive occupe spatialement la majeure portion de la zone de décharge et constitue la seule région macroscopiquement neutre entre l'anode et la cathode. Par la suite, comme la tension appliquée dans la DBD diminue, celle au gaz diminue également, ce qui induit l'extinction du plasma (zone 4 sur la figure 2.8).

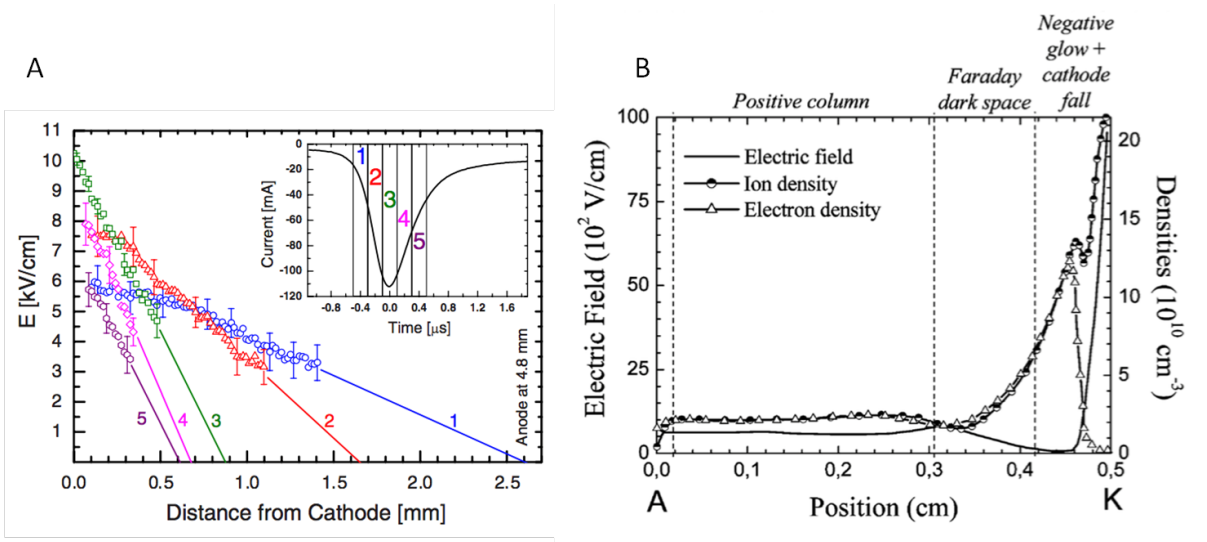


Figure 2.10: **A :** Évolution spatio-temporelle du champ électrique avec le pic de courant d'une décharge à barrière diélectrique d'hélium. **B :** Évolution spatiale du champ électrique et des densités d'ions et d'électrons calculées au maximum du courant de décharge d'une DBD d'hélium. Tirés respectivement de [12] et de [13].

La transition du régime de Townsend vers le régime luminescent donnant lieu aux courbes courant-tension comme celles de la figure 2.8-A a été étudiée par Ivković *et al.* [12] dans une DBD d'hélium pour divers instants du cycle de la décharge. La figure 2.10-A présente les résultats obtenus. À l'amorce de la décharge (zone 1 du pic de courant), la décharge se trouve dans un régime de Townsend avec un champ électrique moyen autour de $1,6 \text{ kVcm}^{-1}$. Au fur et à mesure que le courant de décharge augmente (zones 2 à 5 du pic de courant), la transition du régime de Townsend vers le régime luminescent se produit et le champ électrique se contracte près de la cathode avec une valeur moyennée spatialement d'environ $0,4 \text{ kVcm}^{-1}$. Cette dernière valeur est cohérente avec celles calculées au pic de courant de la décharge par Massines *et al.* [13]. La configuration spatiale du champ est présentée à la figure 2.10-B et la valeur moyenne dans la colonne positive correspond à environ $0,5 \text{ kVcm}^{-1}$.

2.3.3. Spectroscopie d'émission optique

Contrairement à l'état gazeux de la matière, un plasma est constitué non seulement d'espèces neutres mais également d'une multitude d'espèces excitées distribuées selon différents niveaux énergétiques. Ceci lui confère la propriété distincte d'émettre de la lumière par désexcitation radiative de ces niveaux excités. Évidemment, un plasma n'est pas défini uniquement par son émission lumineuse, mais l'analyse de celle-ci présente l'avantage de pouvoir nous renseigner, entre autres, sur la composition chimique, la densité des espèces dans un niveau excité ou encore la température des électrons du plasma. La figure 2.11 présente un exemple de spectre d'émission optique pour un plasma d'hélium pur ainsi que pour un plasma d'hélium en présence de dégazage provenant d'un échantillon de bois. Celui-ci sera analysé exhaustivement à la section 3.2, mais brièvement, la signature spectroscopique distincte de l'hélium est visible par les raies présentes à 501,6, 587,5, 667,8, 706,5 et 728,1 nm. Le système He_2^+ est également visible dans la région de 640 nm. Mis à part la présence attendue de l'hélium, le spectre révèle aussi la présence d'azote par le second système positif de N_2 et le premier système négatif de N_2^+ présents entre 300 et 500 nm, ainsi que la présence d'oxygène signalée par l'émission à 777 nm. Quant aux émissions dues à OH autour de 309 nm et à la raie H_α de l'hydrogène à 656,3 nm, elles proviennent de la vapeur d'eau résiduelle dans la chambre et sur les parois du réacteur. La présence de ces impuretés d'air et d'humidité résulte du faible vide primaire pouvant être atteint à l'aide d'un simple pompage mécanique. De plus, dans un plasma d'hélium, ces impuretés peuvent être facilement excitées par transfert d'énergie avec les métastables de l'hélium hautement énergétiques (19,8 eV et 20,6 eV) [13]. En présence de dégazage de l'échantillon de bois, on note que l'émission optique des impuretés augmente massivement (voir § 3.3). On conclut alors que ce type de plasmas est particulièrement utile pour observer les impuretés, et par conséquent, d'étudier leur rôle sur la physique des DBD en présence de substrats de bois. Nous reviendrons sur ces aspects au chapitre 3.

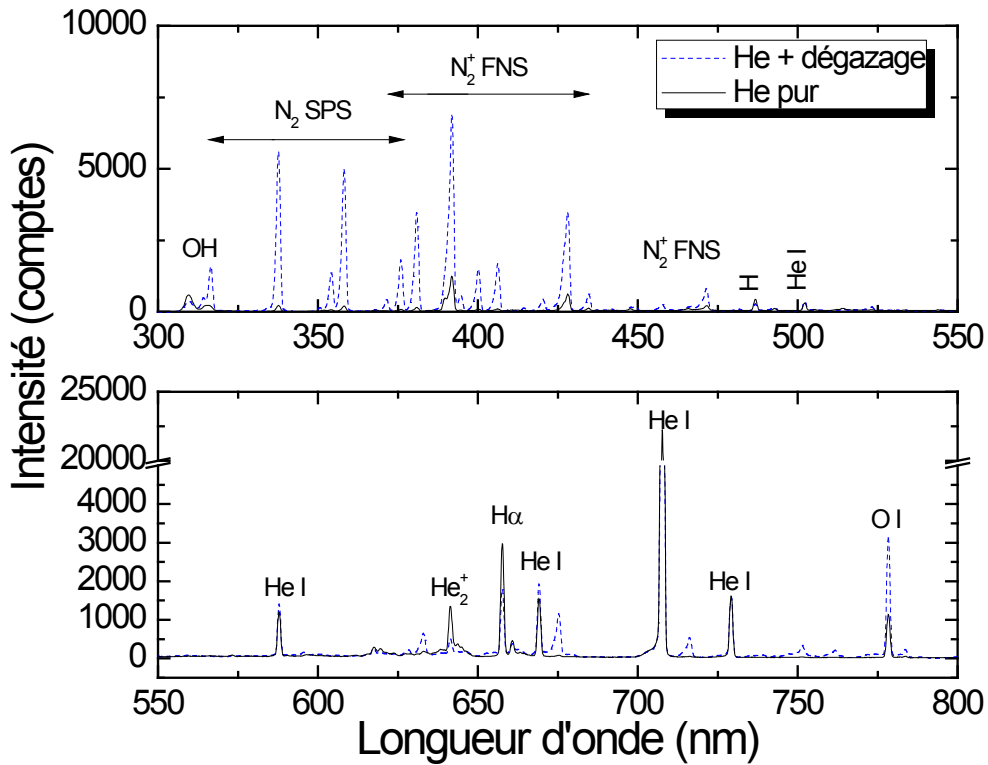


Figure 2.11: Spectre d'émission optique intégré pour une DBD d'hélium pur. Un spectre de la même décharge en présence de dégazage provenant d'un échantillon de bois est également présenté (pointillés).

À titre de comparaison, la figure 2.12 présente le spectre d'une DBD d'azote pur ainsi qu'un spectre en présence d'un échantillon de bois, et donc de dégazage de façon analogue à celle présentée pour la DBD d'hélium. Cette fois, le spectre est complètement dominé par l'émission du second système positif et du premier système négatif de l'azote ainsi que par l'émission du second ordre de diffraction de chacun de ces deux systèmes.

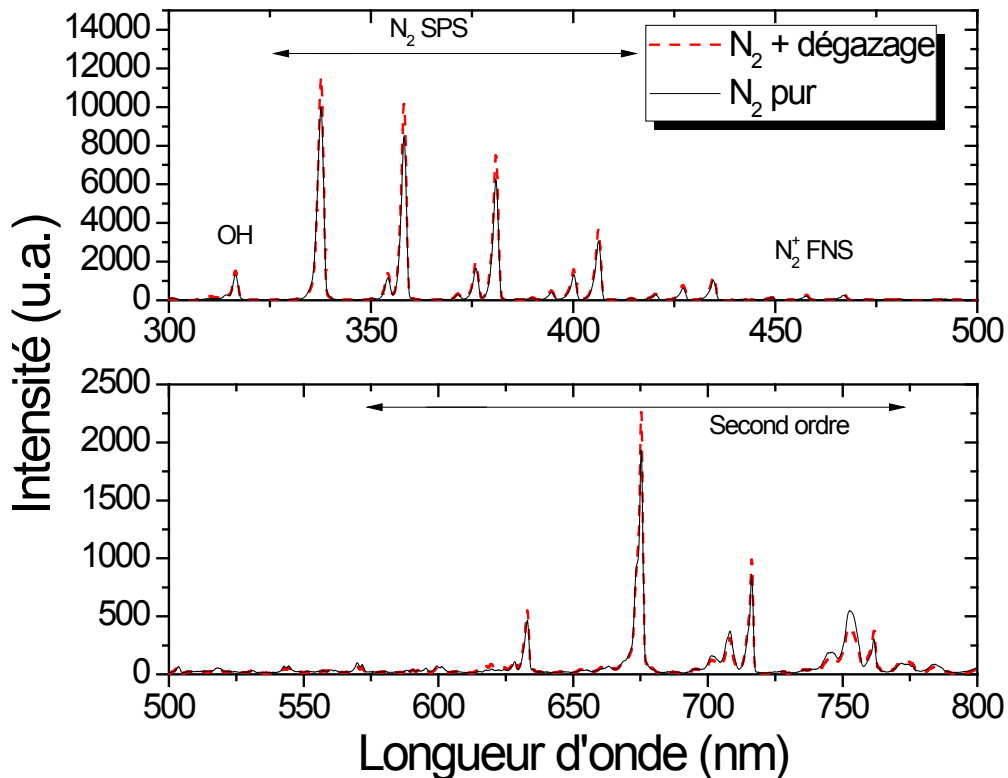


Figure 2.12 : Spectre d'émission optique intégré pour une DBD d'azote pur. Un spectre de la même décharge en présence de dégazage provenant d'un échantillon de bois est également présenté (pointillés).

Comme dans le cas précédent, le pompage primaire ne permet pas de retirer toutes les impuretés de la chambre et fait en sorte qu'une faible quantité d'air et de vapeur d'eau se retrouvent dans l'atmosphère à l'amorçage de la décharge. Bien qu'une faible émission des OH soit notable autour de 309 nm, aucune émission de l'oxygène ou encore de l'hydrogène n'est visible dans ce cas. De plus, lorsqu'un échantillon de bois libère des impuretés dans la décharge, une légère augmentation de l'émission des systèmes de l'azote est visible, mais sans plus. Il appert alors qu'une étude fondamentale sur le rôle du substrat de bois sur la physique du plasma a tout avantage à être réalisée sous atmosphère d'hélium. De plus, comme nous le verrons plus loin, l'analyse détaillée de l'intensité des raies d'hélium nous permet d'extraire la température des électrons, une quantité fondamentale en physique des plasmas hors équilibre. Dans l'azote, seules des températures de vibration et de rotation peuvent être analysées de l'émission de N₂ et N₂⁺, des quantités beaucoup plus difficiles à interpréter d'un point de vue physique.

Dans le cadre de ce travail de doctorat, des mesures de spectroscopie ont été réalisées dans plusieurs conditions différentes et à l'aide de divers spectromètres, tous mentionnés dans les travaux présentés par la suite, de sorte qu'il serait redondant d'en faire l'énumération ici. Généralement, les spectres d'émission ont été enregistrés entre 200 et 900 nm avec un réseau de 300 ou 1200 traits/mm. À moins d'avis contraire, les spectres ont été corrigés par la réponse spectrale du monochromateur et du détecteur.

2.4. Substrats et méthodes de préparation

Trois essences de bois ont été étudiées tout au long de cette thèse, soient l'érable à sucre (*Acer saccharum*), l'épinette noire (*Picea mariana*) et le sapin Douglas (*Pseudotsuga menziesii*). Les deux premières ont été choisies pour leur utilisation courante dans des applications intérieures et extérieures, alors que la troisième a été sélectionnée pour ses propriétés physiques particulières comme nous le verrons au chapitre 3. En effet, le sapin Douglas a comme particularité de présenter des zones de bois d'été très larges par rapport aux zones de bois de printemps. Ce dernier est caractérisé par une densité de trachéides plutôt faible étant donné la croissance rapide des arbres au printemps, alors que le bois d'été résulte d'une croissance lente en été et donnant lieu à une densité de trachéides plus grande. Dans le cas du sapin Douglas, cette différence est marquée au point d'être facilement visible à l'œil nu (voir §3.4). La figure 2.13 présente des coupes microtomées d'érable à sucre et de sapin Douglas dans le plan transversal afin d'illustrer le concept de bois de printemps et d'été ainsi que leur distribution particulière selon l'essence de bois.

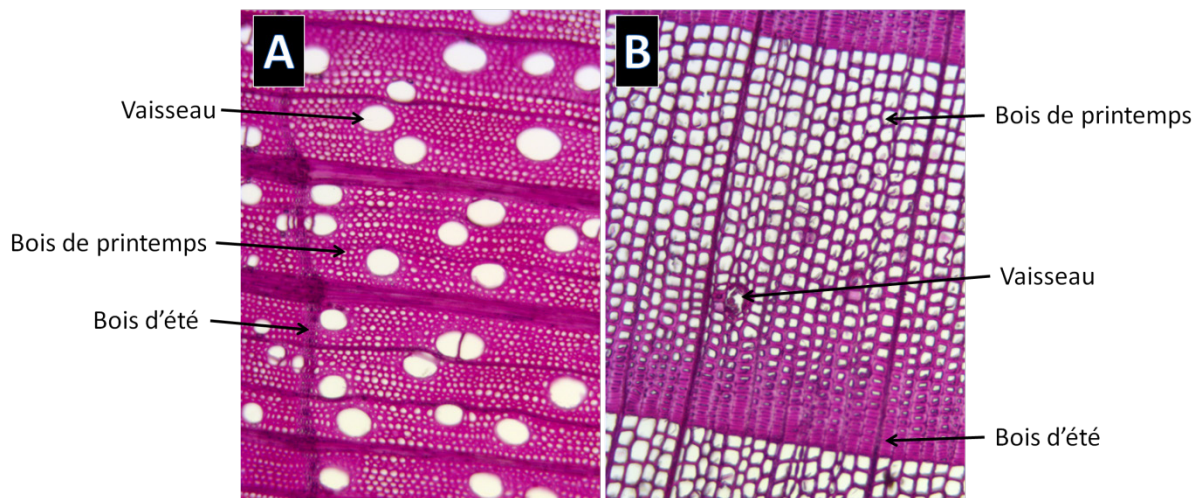


Figure 2.13: Coupes microtomées du plan transversal de l'érable à sucre (A) et du sapin Douglas (B) illustrant la distribution des bois de printemps et d'été sur chaque essence.

Chaque essence de bois étudiée est déclinée selon deux types d'échantillons, soit des pièces de bois massif découpées et des échantillons en couches minces, dits microtomés. Dans le cas des échantillons de bois massif, ils ont été taillés dans le même plan (longitudinal) et à partir de la même planche afin de minimiser les variations possibles entre les échantillons. En effet, le bois est un matériel hautement hétérogène constitué d'un assemblage de chaînes polymériques organiques (voir §1.1) dont les propriétés sont extrêmement variables d'un arbre à l'autre au sein de la même espèce, mais également d'un échantillon à l'autre, et ce, malgré qu'ils proviennent d'une même planche de bois. Les échantillons sont conservés dans des conditions stables d'humidité et de température et avant chaque traitement, ils ont été sablés avec du papier de grain 120 pour retirer les extractibles de surface.

Tel que mentionné précédemment, les échantillons microtomés consistent en des couches de bois minces de l'ordre de la dizaine de microns et permettent une meilleure analyse de l'interaction plasma-bois au niveau cellulaire. Le plan de coupe longitudinal a été choisi puisque la structure des cellules présentes dans ce plan possède une variation en cellulose, lignine et hémicellulose connue (voir § 4.4.3) et qu'il sera ainsi plus facile de mettre en évidence les effets du plasma sur chacun de ces composés. La préparation de ceux-ci a été faite selon une adaptation des étapes présentées dans [14, 15] et résumées ci-dessous.

- 1- **Préparation initiale** : Des cubes de 1 cm³ (10mm x 10mm x 10mm) sont coupés à partir d'un morceau de bois et ensuite mis à tremper dans l'eau pour une période de 24h afin d'être complètement saturés en eau et ainsi être plus souples.
- 2- **Microtomie** : À l'aide d'un microtome, des tranches d'une épaisseur de 30µm sont découpées à partir des cubes imbibés d'eau.
- 3- **Blanchiment des coupes** : Afin de dissoudre le contenu cellulaire résiduel des cellules du bois, les coupes minces trempent dans un mélange d'environ 80ml d'eau distillée auquel sont ajoutées 5 gouttes d'une solution d'hypochlorite de sodium (NaClO) pendant une minute avant d'être rincées à l'eau distillée.
- 4- **Déshydratation** : Quatre étapes sont nécessaires afin de déshydrater complètement les coupes minces sans qu'elles ne se déchirent et d'éviter de contaminer le plasma en vapeur d'eau lors de l'exposition. Les coupes trempent dans diverses solutions pendant environ une minute chacune :
 - a. Alcool éthylique à 50%
 - b. Alcool éthylique à 80%
 - c. Alcool éthylique à 100%
 - d. Toluène
- 5- **Montage permanent** : Les coupes sont placées sur une lamelle de microscope et tenues en place à l'aide de ruban Kapton double face.

Finalement, la figure 2.14 présente les deux types d'échantillons étudiés dans cette thèse ainsi que leurs dimensions respectives.

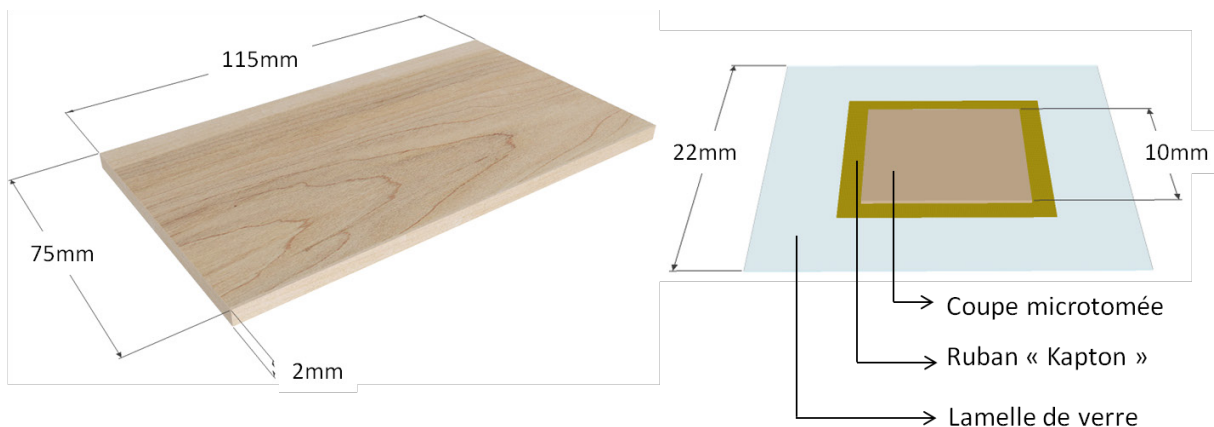


Figure 2.14: Dimensions des deux types d'échantillons étudiés dans le cadre de cette thèse : bois massif et coupes microtomées. Dans le cas du bois massif, plusieurs espèces de bois ont été considérées : érable à sucre, épinette noire et sapin Douglas.

2.5. Caractérisation de surface

Préalablement et suite à l'exposition des substrats de bois aux réacteurs à plasma, des analyses de surface ont été réalisées afin d'évaluer, d'une part, les propriétés de surfaces du bois brut et, d'autre part, les propriétés des couches minces déposées par plasma. Dans le cadre de ce travail de thèse, une multitude de techniques de caractérisation de surfaces a été employée à titre d'outil et non en tant que fondation permettant de développer de nouvelles techniques ou encore de pousser la compréhension fondamentale de celles-ci. Par conséquent, l'explication détaillée de chacune des méthodes utilisées dépasse largement le cadre de ce travail et le lecteur est invité à consulter des ouvrages de référence plus spécifiques concernant la caractérisation physique des polymères et du bois [16-18] ainsi que les mesures de mouillabilité [19], de caractérisation FTIR [20], d'imagerie MEB [21, 22] et d'analyse XPS [23, 24].

2.6. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les dispositifs expérimentaux conçus, d'une part, pour la caractérisation des DBD en présence de substrat de bois et, d'autre part, pour le dépôt de couches minces sur ces surfaces. Nous avons également décrit les principaux diagnostics du plasma utilisés, à savoir, les mesures de courant-tension et la spectroscopie optique d'émission. Finalement, les différents types d'échantillons de bois ainsi que les méthodes de caractérisation de surface ont été mentionnés. Les résultats obtenus sont présentés dans les chapitres suivants.

Bibliographie du chapitre II

1. Enache, I., *et al.*, *Transport Phenomena in an Atmospheric-Pressure Townsend Discharge Fed by N₂/N₂O/HMDSO Mixtures*. *Plasma Processes and Polymers*, 2007. **4**(9): p. 806-814.
2. Caquineau, H., *et al.*, *Influence of gas flow dynamics on discharge stability and on the uniformity of atmospheric pressure PECVD thin film*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009. **42**(12): p. 125201.
3. *Theory and advantages of 'CEM' Vapour Control*.
http://www.bronkhorst.com/en/products/theory/vapour_control/, page consultée pour la dernière fois le 15 décembre 2016.
4. Nastuta, A.V., *et al.*, *Surface modifications of polymer induced by atmospheric DBD plasma in different configurations*. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2008. **10**(8): p. 2038-2042.
5. Prégent, J., *et al.*, *Determination of active species in the modification of hardwood samples in the flowing afterglow of N₂ dielectric barrier discharges open to ambient air*. *Cellulose*, 2015. **22**(1): p. 811-827.
6. Gangwar, R.K., *et al.*, *Determination of the electron temperature in plane-to-plane He dielectric barrier discharges at atmospheric pressure*. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2016. **25**.
7. Liu, S. et M. Neiger, *Electrical modelling of homogeneous dielectric barrier discharges under an arbitrary excitation voltage*. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003. **36**: p. 3144-3150.
8. Enache, I., *et al.*, *Electrical model of the atmospheric pressure glow discharge (APGD) in helium*. *The European Physical Journal Applied Physics*, 2006. **33**(1): p. 15-21.
9. Peeters, F.J.J. et M.C.M. van de Sanden, *The influence of partial surface discharging on the electrical characterization of DBDs*. *Plasma Sources Science and Technology*, 2015. **24**(1): p. 015016.
10. Grill, A., *Cold Plasma Materials Fabrication : From fundamentals to applications*. 1994, New York: Wiley - IEEE Press. 272p.
11. Lieberman, M.A. et A.J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. Second ed. 2005, Hoboken, NJ: John Willey & Sons. 757p.

12. Ivković, S.S., *et al.*, *On the use of the intensity ratio of He lines for electric field measurements in atmospheric pressure dielectric barrier discharge*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2014. **47**(5): p. 055204.
13. Massines, F., *et al.*, *Physics and chemistry in a glow dielectric barrier discharge at atmospheric pressure : diagnostics and modelling*. *Surface and Coatings Technology*, 2003. **174-175**: p. 8-14.
14. Jansen, S., *et al.*, *Preparation of wood specimens for transmitted light microscopy and scanning electron microscopy*. *Belgian Journal of Botany*, 1998. **131**(1): p. 41-49.
15. Cloutier, A., *SBO7020 : Anatomie et structure du bois, notes de cours*. 2012, Université Laval.
16. Campbell, D., R.A. Pethrick et J.R. White, *Polymer Characterization: Physical Techniques, 2nd Edition*. 2000: Taylor & Francis.
17. *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. 2^e ed. 2013: CRC Press.
18. Ulman, A., *Characterization of Organic Thin Films*. 2010: Momentum Press.
19. Law, K.Y. et H. Zhao, *Surface Wetting: Characterization, Contact Angle, and Fundamentals*. 2015: Springer International Publishing.
20. Larkin, P., *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*. 2011: Elsevier Science.
21. Sawyer, L. et D. Grubb, *Polymer Microscopy*. 2013: Springer Netherlands.
22. Hawkes, P.W. et L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. 2013: Springer Berlin Heidelberg.
23. Beamson, G. et D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database*. 1992: Wiley.
24. Briggs, D., *Surface Analysis of Polymers by XPS and Static SIMS*. 1998: Cambridge University Press.

Chapitre III – Propriétés physiques des DBD avec et sans substrat de bois

3.1. Introduction

Tel que mentionné au chapitre 1, bien que toujours marginaux en ce qui concerne la transformation ou le traitement du bois, les plasmas constituent un outil de choix pour l'industrie forestière en vertu de leur souplesse et de leur empreinte écologique minime. Essentiellement, les plasmas froids à la pression atmosphérique représentent des milieux hors équilibre thermodynamique ($T_i \sim T_n \ll T_e$) composés de particules (électrons, ions, neutres, métastables, etc.) et de rayonnements (UV, visible, infrarouge, etc.) pouvant interagir avec la matière. Ces interactions entre le plasma et le précurseur et le substrat sont intimement liées aux caractéristiques de la décharge et influencent directement la dynamique de formation des revêtements fonctionnels. Par exemple, dans le cas d'un plasma d'hélium, les métastables possèdent une énergie relativement élevée (19,8 eV et 20,6 eV) vis-à-vis de l'énergie de liaison des atomes dans la molécule de HMDSO (3,3 et 4,77 eV pour les liens Si-C et Si-O respectivement). Quant aux électrons, ils sont caractérisés, comme nous le verrons, par des températures très basses dans les DBD à la pression atmosphérique (< 1 eV). Il apparaît alors que les métastables sont susceptibles de jouer un grand rôle dans la fragmentation du HMDSO. Cet exemple illustre bien l'importance d'être en mesure de déterminer et de connaître certaines caractéristiques fondamentales du plasma préalablement à l'injection de précurseurs et/ou de substrats complexes comme le bois dans la décharge. Dans ce contexte, l'objectif de ce chapitre est d'obtenir un portrait complet de la physique sous-jacente à l'incorporation du substrat de bois dans les DBD à la pression atmosphérique. Tel que discuté au chapitre 2, nous avons décidé de restreindre notre étude au plasma d'hélium puisque l'émission optique est particulièrement riche, permettant ainsi des études détaillées du ou des rôles de la porosité du bois (et des phénomènes de dégazage associés) et de la microstructure (et des phénomènes d'auto-organisation engendrés) sur les propriétés physico-chimiques du plasma.

3.2. Article 1 : Étude électrique et spectroscopique du plasma d'hélium créé par barrière diélectrique à la pression atmosphérique

Avant d'entreprendre notre étude des perturbations au plasma associées à l'introduction de substrats de bois, il est primordial de développer les outils de diagnostics adéquats. L'article ci-dessous présente la méthode utilisée pour extraire la température des électrons des spectres d'émission optique dans les DBD d'hélium : « ***Determination of the electron temperature in plane-to-plane He dielectric barrier discharges at atmospheric pressure*** » par R.K. Gangwar, O. Levasseur, N. Naudé, N. Gherardi, F. Massines, J. Margot, et L. Stafford publié dans Plasma Sources Science and Technology, **25**(1), 2016 (PSST-100711.R2). La contribution de l'auteur à ce travail ainsi qu'à toutes les autres publications présentées dans cette thèse est précisée en annexe.

Determination of the electron temperature in plane-to-plane He dielectric barrier discharges at atmospheric pressure

R.K. Gangwar, O. Levasseur, J. Margot and L. Stafford

Département de Physique, Université de Montréal, Montréal (Québec) H3C 3J7, Canada

N. Naudé

Université de Toulouse, UPS, INPT, LAPLACE, F-31062 Toulouse Cedex 9, France

N. Gherardi

Université de Toulouse, UPS, INPT, LAPLACE, F-31062 Toulouse Cedex 9, France

CNRS, LAPLACE, F-31062 Toulouse Cedex 9, France

F. Massines

1234CNRS PROMES F-66100 Perpignan, France

Abstract

Optical emission spectroscopy (OES) measurements coupled with a collisional-radiative model were used to characterize a plane-to-plane dielectric barrier discharge at atmospheric pressure operated in nominally pure helium. The model predicts the population densities for the $n = 3$ levels of He excited by electron impact processes from either ground or metastable states and takes into account excitation transfer processes between He $n = 3$ levels as well as all relevant radiative decays and quenching reactions. Time-resolved OES measurements indicate that line ratios from He $n = 3$ triplet states (for example, 587.5nm-to-706.5nm) and singlet states (for example, 667.8nm-to-728.1nm) first sharply rise as the discharge ignites and then slowly decrease as it extinguishes. Assuming that $n = 3$ levels are first populated only by electron impact on ground state He atoms and then only by electron impact on metastable He atoms as the discharge current and thus the metastable number density rise, triplet and singlet line ratios predicted by the model become in each opposite cases solely dependent on the electron temperature T_e (assuming Maxwellian electron energy distribution function). The values of T_e deduced from such analysis were relatively high early in the discharge cycle (around 1.0-1.4 eV) and then much lower near discharge extinction (around 0.15 eV). For analysis of time-

integrated (or cycle-averaged) OES measurements, the electron temperatures were closer to the 0.15 eV values near the end of the discharge cycle, in good agreement with the values expected from theoretical predictions in the positive columns of He glow discharges at atmospheric pressure.

Keywords: collisional-radiative model, atmospheric-pressure plasmas, optical emission spectroscopy, dielectric barrier discharges

1. Introduction

Atmospheric-pressure dielectric barrier discharges (AP-DBDs), also known as silent discharges, have been gathering increasing attention due to their interesting properties for a wide range of technological applications. Over the years, application domains of DBDs have extended from traditional ozone synthesis [1] to quite multifarious areas, including incoherent vacuum ultraviolet (VUV) and ultraviolet (UV) excimer lamps, high power intensive CO₂ lasers, pollution control, sterilization of medical equipment and waste water treatment [2-5]. When operated in the right set of experimental conditions, AP-DBDs can be spatially homogeneous and can thus represent a promising alternative for deposition of homogenous thin films on conducting and insulating materials [6] as well as on heat-sensitive substrates such as polymers [7-10]. A number of authors have reported measurements of number densities of reactive species produced in AP-DBDs, for example N, O, NO and OH [11-20]. On the other hand, much less efforts were devoted to the determination of the electron energy distribution function (EEDF) or electron temperature in the case of Maxwellian EEDF, which often drives the physics and chemistry of such plasmas. The specific case of AP-DBDs operated in helium is an interesting one because of its low breakdown voltage and high ionization energy coupled with the fact that He atoms are smaller in size and thus result in higher electron mean free paths and energy at a given electric field in comparison to other gases [8]. Moreover, the interaction of high-energy He metastable states (2^1S and 2^3S at 19.8 and 20.6eV above ground respectively) with impurities plays a critical role in the ionization dynamics (Penning ionization) of such plasmas [21]. In many conditions, these aspects give rise to discharge configurations from cathode to anode comparable to those of low-pressure plasmas with cathode fall, Faraday dark space and positive column (macroscopically neutral plasma).

AP-DBDs are routinely characterized by current-voltage and optical emission spectroscopy (OES) measurements [11-14, 16-19]. In refs [22, 23], stark shifting of helium lines was used to determine the electric field in the cathode sheath of AP-DBD operated in nominally pure helium. Spatio-temporal development of the field has revealed Townsend-to-glow transition with increasing discharge current [23]. OES methods coupled with collisional-radiative modeling represent very powerful tools to obtain information on electron kinetics in non-equilibrium plasmas [12, 15, 24-28]. While these approaches were widely used to

characterize low-pressure plasmas, much less attention was paid to atmospheric-pressure discharges, probably due to the much more complex population kinetics of emitting states. Consequently, electron populations (density and EEDF) remain poorly described even for relatively simple systems such as He AP-DBDs. In the present work, time-resolved and time-integrated OES measurements coupled with a collisional-radiative model are used to analyze the evolution of the electron temperature in AP-DBDs operated in nominally pure He.

2. Experimental details

The layout of the AP-DBD set-up is shown in Fig. 1. In a plane-to-plane configuration, two 30×30 mm silver-based electrodes painted on thin alumina sheets (0.635 mm thick, 70 mm \times 115 mm) are used to sustain the discharge. The system operates in a sealed stainless steel chamber providing controlled, atmospheric-pressure conditions. In this work, the bottom electrode was used as a sample holder for a fully outgassed wood plate [29]. The discharge gap between the top alumina sheet and the wood sample's topmost surface was set to either 1 or 4 mm. A primary vacuum of 0.1 Torr was achieved before filling up the chamber up to 760 Torr with ultra-high-purity (UHP) helium at a constant mass flow rate of 3.0 SLPM (standard liters per minute). The pressure was maintained constant to 760 Torr throughout all the experiments by a slight gas pumping.

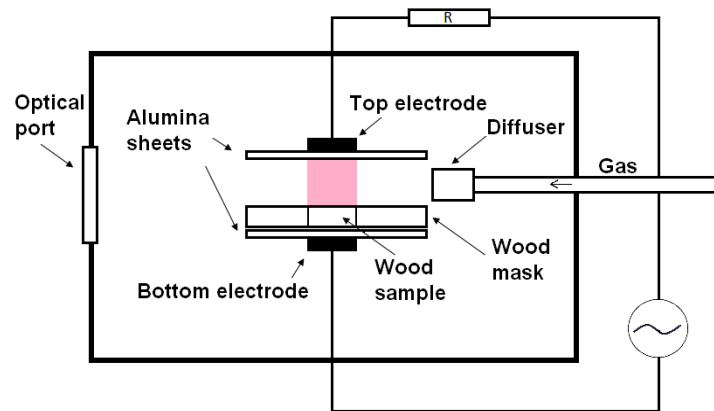


Figure 1: Schematic of the atmospheric-pressure DBD reactor operated in nominally pure He with the wood sample placed on the bottom electrode. OES measurements were performed along the discharge axis (line-integrated values).

The electrical circuit used to power the plasma consists of several elements. The first one is a Tektronix AFG3021B arbitrary function generator providing the reference sinusoidal signal. This signal is then input in a linear power amplifier (Crest Audio, model CC4000) designed to operate in the 20Hz–20kHz frequency range. A protection resistor of 4Ω is inserted at the amplifier output in series with the primary of a step-up transformer (600VA, 60V/9kV, Montoux). This transformer was conceived to be used at frequencies between 1 and 20kHz. The discharge cell is connected to the transformer’s secondary in series with a 50Ω resistor to measure the discharge current. For the He discharge investigated in the present work, the electrical excitation was set at a frequency of 12 kHz and a peak-to-peak voltage of 4.0kV. Plasma monitoring was performed through current–voltage (I–V) and OES analysis. The applied voltage was measured using a Tektronix P6015 high voltage probe, while the current was deduced from voltage measurements across the 50Ω resistance, using a Lecroy PP016 passive probe. The current and the voltage applied to the electrodes are visualized on a digital oscilloscope (Lecroy WaveRunner HRO 66Zi, bandwidth: 600MHz). When needed, measurements were averaged 10 times. The discharge current and the voltage applied to the gas can be deduced from these two measurements [30, 31]. To do so, a simple equivalent circuit of the DBD is used, as sketched in Fig. 2, and values of the stray capacitance, the gas capacitance, and the solid dielectric capacitance (corresponding here to the alumina plates and the wood sample) have to be estimated. The determination of these capacitances can have a large influence on the calculation of the discharge current and the gas voltage [32]. However, this can be done with a good precision here as the discharge is perfectly homogeneous, stable from one cycle to the following one, and covers uniformly the whole electrode area. Hence the gas capacitance is calculated knowing the gas gap (1 mm): $C_g = 7.96$ pF. The capacitance of the alumina plates is measured using a HP 4284A precision LCR meter: $C_{Al_2O_3} = 62.47$ pF ($\epsilon_r = 9.96$). The stray capacitance is deduced from measurements on the DBD cell without wood sample, using an applied voltage lower than the ignition voltage of the discharge: $C_p = 2$ pF. The same measurements adding the wood sample allows measuring the equivalent capacitance of the dielectric set (alumina + wood): $C_{sd} = 7.1$ pF.

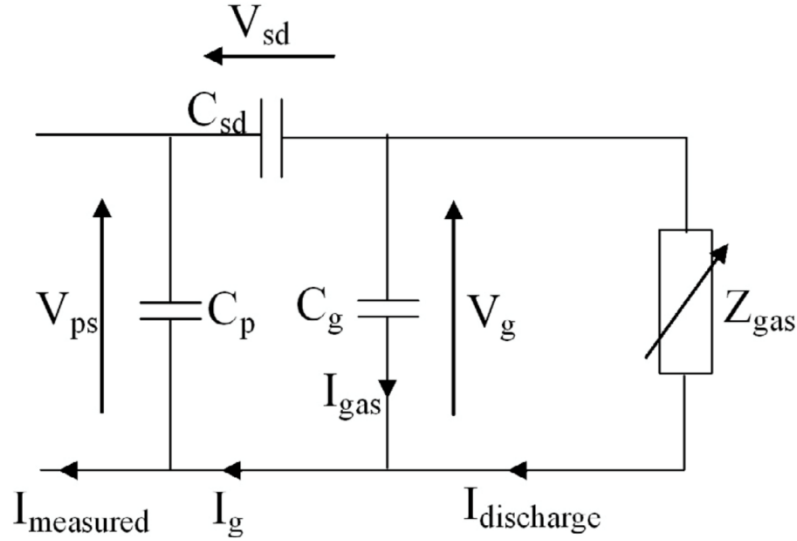


Figure 2: Equivalent circuit used to obtain electrical properties of DBDs. The discharge is represented as a variable impedance in parallel of the gas gap. C_g is the gas capacitance. C_p is the stray capacitance. The capacitance C_{sd} is the equivalent capacitance of Al_2O_3 capacitance and wood capacitance in series.

Plasma emissions were recorded using an optical fiber installed at the front of the reactor with the tip pointing towards the inter electrode gap (see Fig. 1). Emissions were analyzed using a PI-Acton spectrometer equipped with a 500 mm focal length monochromator and were recorded using a Pi-MAX 1024×256 intensified charged-coupled device camera, synchronized with the power supply voltage through the gate monitoring function of the ICCD in the case of time-resolved spectroscopy measurements. Emission spectra were taken between 300 and 800nm with a 150lines/mm grating. The entrance slit of the spectrometer was set to 25 μm , yielding a spectral resolution of about 1.0nm. No edge filters for separation of the diffraction orders were used, and all intensities were measured in one spectral window simultaneously. Except for the raw OES data displayed in Fig. 3, all measurements were corrected by the spectral response of the monochromator and detector.

A typical time-integrated spectrum from nominally pure helium DBD at atmospheric pressure for a gap of 4 mm is presented in Fig. 3. Four He-I lines can be observed at 587.5, 667.8, 706.5 and 728.1nm, originating from the transitions $3^3D \rightarrow 2^3P$, $3^1D \rightarrow 2^1P$, $3^3S \rightarrow 2^3P$ and $3^1S \rightarrow 2^1P$ respectively ($L \cdot S$ coupling). Besides these anticipated He-I emission lines, noticeable

emission from N_2 (second positive system), N_2^+ (first negative system), OH, O and H were also observed. It is worth mentioning that the presence of these emissions is due to the excitation of impurities through both electron-impact excitation and energy transfer reactions with the high-energy (19.82 and 20.61 eV) He metastable atoms [21].

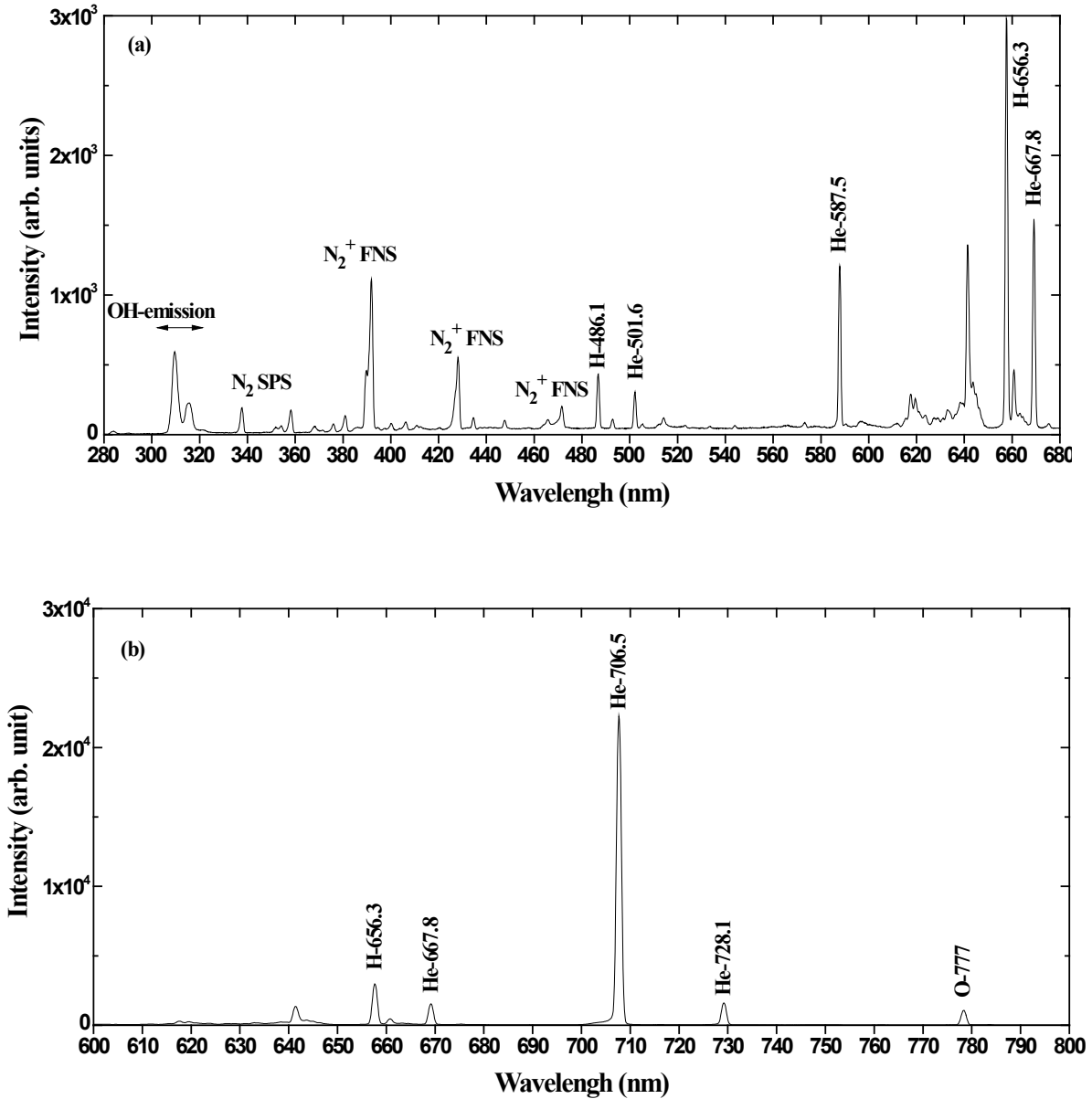


Figure 3: Typical emission spectrum from nominally pure He plasmas showing emission lines from He $n = 3$ states as well as emission lines and bands from impurities (N_2 , N_2^+ , H, O, and OH).

3. Results and discussion

3.1. Development of the collisional-radiative model

In order to extract information on electron kinetics, in particular the electron temperature assuming Maxwellian EEDF, OES measurements were coupled with a population kinetic model providing excited level populations as a function of basic plasma parameters. Since all the measured He I emission lines originated from $n = 3$ excited levels, the collisional-radiative (C-R) model was developed by considering all significant processes to and from these levels. Figure 4 presents the complete framework of the C-R model for the triplet $n = 3$ levels. A similar diagram can be drawn for singlet states (not shown). Both triplet and singlet $n = 3$ levels can be excited by electron impact processes from either ground or metastables states. The model also takes into account excitation transfer processes between He $n = 3$ levels. As we will see later, these interactions play a crucial role in the predictions of $n = 3$ populations. All relevant quenching reactions of He $n = 3$ levels are also considered in addition to radiative decays from such states. Following the spin conservation rule, energy transfers between singlet and triplet states were neglected.

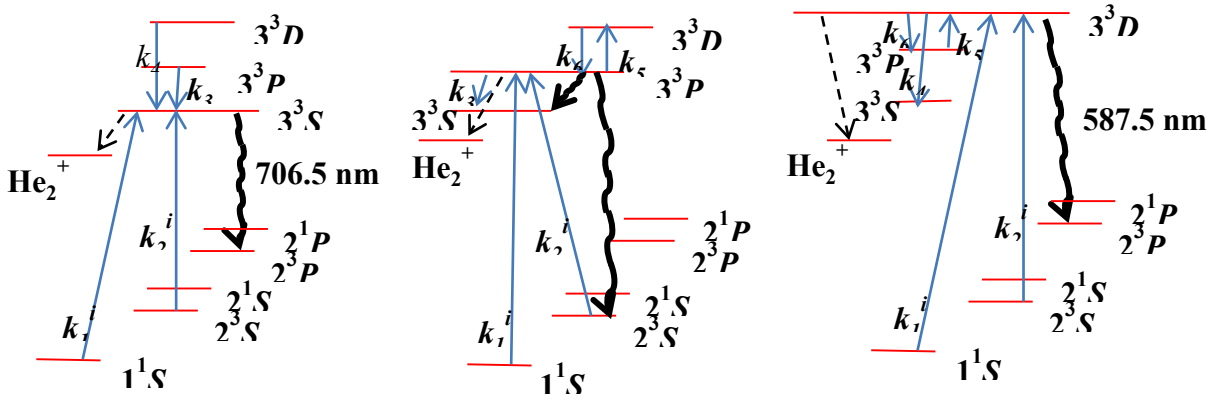


Figure 4: Framework of the collisional-radiative model used to simulate the populations of He $n = 3$ states as a function of the electron temperature (assuming Maxwellian EEDF) and metastable-to-ground number density ratio.

Based on this framework, the coupled steady-state particle balance equations for the triplet levels of He $n = 3$ states can be written as,

$$\frac{d}{dt}[He_{3^3S}] = \left(k_1^{3^3S} + k_2^{3^3S} \frac{[He_m]}{[He_g]} \right) [He_g] n_e + k_3[He_{3^3P}][He_g] + k_4[He_{3^3D}][He_g] - A_{ij}[He_{3^3S}] - \nu_{Coll}^{He_{3^3S}} = 0$$

(Eq. 1)

$$\frac{d}{dt}[He_{3^3P}] = \left(k_1 + k_2 \frac{[He_m]}{[He_g]} \right) [He_g] n_e + k_6[He_{3^3D}][He_g] - A_{ij}[He_{3^3P}] - (k_3 + k_5)[He_{3^3P}][He_g] - \nu_{Coll}^{He_{3^3P}} = 0$$

(Eq. 2)

$$\frac{d}{dt}[He_{3^3D}] = \left(k_1 + k_2 \frac{[He_m]}{[He_g]} \right) [He_g] n_e + k_5[He_{3^3P}][He_g] - A_{ij}[He_{3^3D}] - (k_6 + k_4)[He_{3^3D}][He_g] - \nu_{Coll}^{He_{3^3D}} = 0$$

(Eq. 3)

Here, $[He_i]$ denotes the population of the i^{th} state, ‘m’ and ‘g’ refer to metastable and ground state respectively, and k_{1i} and k_{2i} represent the rate coefficients for electron impact excitation of the i^{th} state from ground and metastable levels, respectively. The cross sections used to calculate k_{1i} and k_{2i} values (which are both function of the electron temperature, T_e , assuming Maxwellian EEDF) were taken from Belmonte *et al.* [12]. As shown in Fig. 4, k_3 , k_4 and k_5 are the rate coefficients for the various excitation transfer processes between the $n = 3$ excited levels following their interaction with ground state He atoms [33]. In the plasma conditions investigated in this study (low neutral gas temperatures), the excitation transfers to other than $n = 3$ states by collision with ground state He atoms were neglected [33]. In Eqs. (1)-(3), ν_{Coll}^i represents the neutral collision frequency for all quenching reactions of the i^{th} state [34] and n_e is the electron density. Since n_e appears in the creation terms of each He $n = 3$ states (triplet and singlet), the population of these states can be calculated, in relative units, without precise knowledge of the electron population. Finally, all the possible radiative decays to the lower He levels were considered and the corresponding spontaneous decay coefficients A_{ij} were taken from the NIST database [35].

Besides the excitation transfer processes discussed above, associative ionization reactions $\text{He} (n = 3) + \text{He} \rightarrow \text{He}_2^+ + e^-$ as well as the reverse dissociative recombination process could also influence the populations of emitting He $n = 3$ levels in atmospheric-pressure plasmas [12, 19, 36]. While dissociative recombination processes represent additional creation terms in the particle balance of these excited states, associative ionization reactions correspond to collisional losses. In ref. [33, 37, 38], the authors claimed that the measured collisional losses of excited $n = 3$ states by collision with ground state He atoms results from both excitation transfer processes and associative ionization. Thus, in the present C-R model, the contribution of associative ionization reactions was implicitly included in ν_{Coll}^i , the neutral collision frequency of the i^{th} state accounting for all quenching reactions [33, 37, 38]. On the other hand, various reports have revealed that the vibrationally excited He_2^+ states can produce excited He atoms with $n = 2, n = 3, n = 4$, etc. by collisions with electrons [39-41]. For example, for low-energy electrons, Pedersen *et al.* [42] have shown that dissociative recombination of $\text{He}_2^+(\nu'=0)$ states mainly yields to He $n = 2$ levels (3.7% for 2^3S , 37.4% for 2^1S , 58.6% for 2^3P and 2.9% for 2^1P). In another theoretical study by Orel *et al.* [39] carried out over the 1 to 15 eV electron energy range, the dissociative recombination reactions of $\text{He}_2^+(\nu'=0)$ was found to produce mostly He $n = 2$ states at low energy (2-5eV), mostly He $n = 3$ states at mid-energies (5-9 eV), and mostly He $n = 4$ states at high-energies (9-15eV). The cross sections reported by Orel *et al.* [39] were used to estimate the relative contribution of recombination reactions in the creation dynamics of He $n = 3$ atoms with respect to electron-impact excitation reaction on ground and metastable He states. These calculations were performed for the typical conditions of AP-DBDs operated in He (time-averaged density of charged particles and metastables in the 10^{10} cm^{-3} [43]) and by assuming as an upper limit that all positive ions are He_2^+ . In this context, the contribution from dissociative recombination processes for an electron temperature of 1 eV was 3 orders of magnitude smaller than the one from electron-impact excitation on ground and metastable states. This value decreased much further for lower electron temperatures. Based on these findings, the contribution from dissociative recombination reactions was neglected. It is worth mentioning that even if these reactions can be assumed negligible in the particle balance of He $n = 3$ levels, their contribution are likely to play an important role in the modeling of He $n = 2$ populations.

Based on this modeling framework, the number density of excited $n = 3$ states of He can be obtained by solving their coupled steady-state particle balance equations using the electron temperature and the metastable-to-ground state number density ratios $[He_m]/[He_g]$ as the only adjustable parameters. In Eqs. (1)-(3), the dependence on $[He_m]/[He_g]$ of the populations of He $n = 3$ levels arise from the relative contribution of electron impact excitation on ground state He atoms versus electron impact excitation on metastable He states. As an example, the relative contribution of stepwise processes versus direct processes was calculated for the He 3D level using $k_2^{3D} / (k_2^{3D} + k_1^{3D} [He_g]/[He_m])$. The results are shown in Fig. 5 as a function of the electron temperature for 3 values of $[He_m]/[He_g]$ in the 10^{-8} to 10^{-10} range.

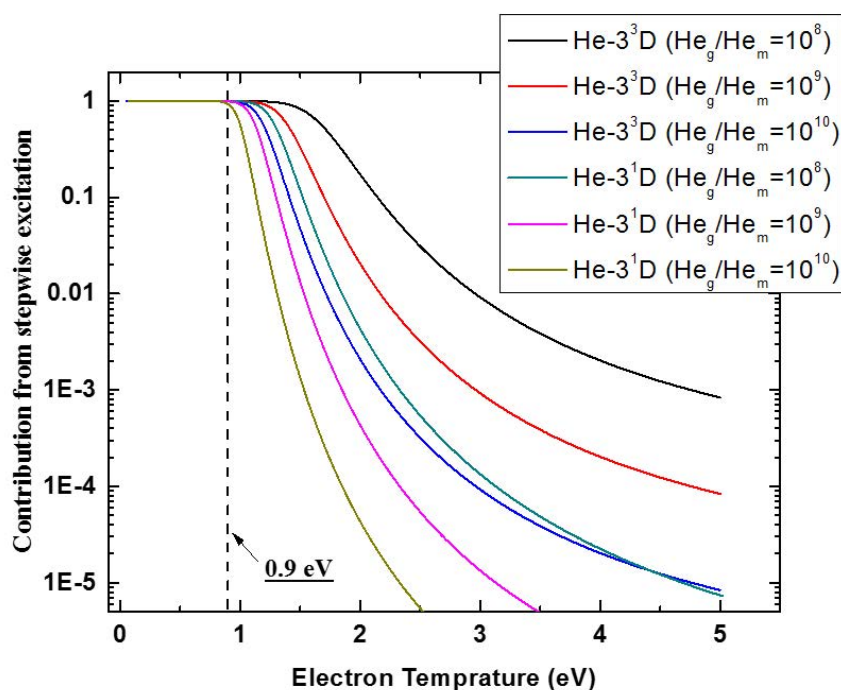


Figure 5: Relative contribution from stepwise over ground state excitation of He 3D state as a function of the electron temperature for various metastable-to-ground number density ratios.

In ref. [43], time-averaged measurements of the number density of He metastable atoms in AP-DBDs operated in nominally pure He yielded $[He_m] = (1.5 \pm 1.4) \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ and thus metastable-to-ground state number density ratio of $\sim 10^{-9}$ at atmospheric pressure (assuming a neutral gas temperature of 300 K). In such conditions, for electron temperatures below 1 eV,

stepwise excitation reactions dominate ground state excitations collisions and the populations of He $n = 3$ levels (in relative units) become solely a function of the electron temperature. On the other hand, for much lower values of $[He_m]/[He_g]$, for example early in the DBD cycle (low discharge current), direct excitation is more important and again the populations of He $n = 3$ levels (in relative units) depend only on T_e . As shown in Fig. 5, a similar conclusion can be deduced for singlet states. It is worth mentioning, however, that the contribution from metastable states for singlet level decreases faster with increasing electron temperature than the one for triplet levels, indicating a faster dominance of ground state excitation over stepwise excitation for singlet levels. This is consistent with spin conservation rule: since ground state He is singlet, when the amount of high-energy electrons increases (or T_e increases), direct excitation to singlet $n = 3$ increases faster than the one to triplet $n = 3$. In such conditions, the situation becomes complex for triplet levels since both direct and stepwise excitation contribute to $n = 3$ populations, as pointed in ref [23].

3.2. Application of the C-R model to cycle-averaged optical emission spectroscopy measurements

For the optical emission spectrum averaged over many discharge cycles presented in Fig. 3 (4 mm gap), four He-I lines were observed at 587.5, 667.8, 706.5 and 728.1nm. The corresponding line ratios after correction for the optical response of the monochromator and detector were 0.04 for triplet states (587.5nm-to-706.5nm) and 0.58 for singlet states (667.8nm-to-728.1nm). These measured line ratios were compared to those predicted by the C-R model. In the optically thin conditions investigated in this study, the intensity of each He line I_{ji} due to transition from $n = 3$ level j to $n = 2$ level i can be calculated using the following expression

$$I_{ji} \propto n_j \frac{hc}{\lambda_{ji}} f(\lambda_{ji}) A_{ji} \quad (4)$$

where n_j is the population density of the emitting $n = 3$ level j , h is Planck's constant, c is the speed of light, λ_{ji} is the wavelength of the corresponding transition, and $f(\lambda_{ji})$ is the optical response of the system at wavelength λ_{ji} . Assuming that $n = 3$ levels are mostly populated by electron impact on metastable He atoms in cycled-averaged AP-DBD conditions (see Fig. 5), triplet and singlet line ratios, including all radiative decays and collisional quenching reactions, become solely dependent on the electron temperature T_e . The corresponding singlet and triplet

line ratios are plotted in Fig. 6 as a function of the electron temperature. The results are shown with and without considering excitation transfers between $n = 3$ levels by collisions with ground state He atoms. Both line ratios increase with T_e . Without excitation transfer reactions, the measured line ratios remain lower than the predictions of the model over the whole range of electron temperatures investigated, especially for the singlet line ratio. This confirms that accurate determination of the electron temperature from OES measurements in atmospheric-pressure plasmas must absolutely include excitation transfer processes. By doing so, the populations of He 3^3S and 3^1S states increase such that a good match between the predictions of the model and the experimental data can be found at $T_e = 0.15 \pm 0.02$ eV (dashed zone in Fig. 6).

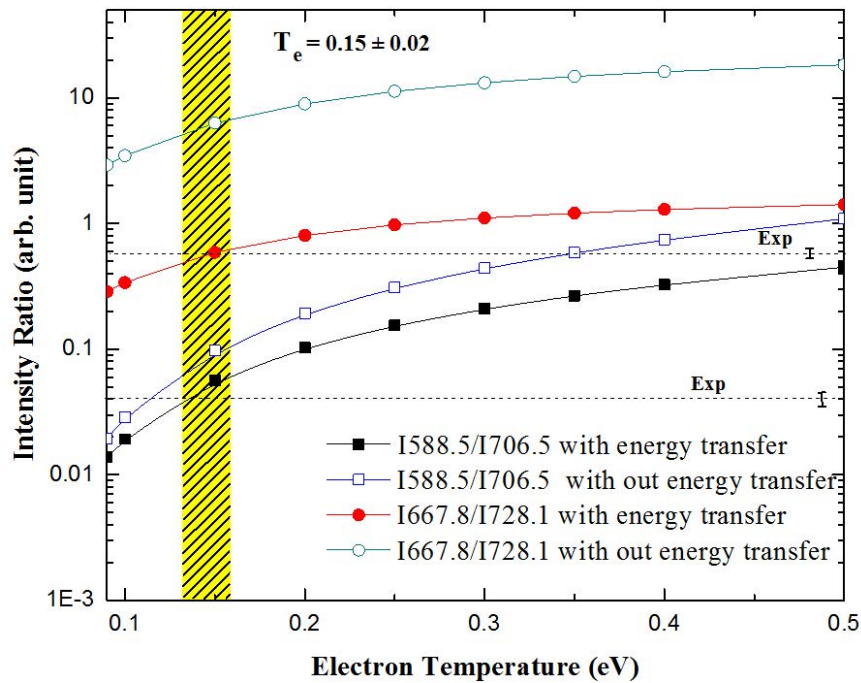


Figure 6: Influence of the electron temperature on the line ratios from triplet states (587.5nm-to-706.5nm) and singlet states (667.8nm-to-728.1nm) obtained from the model. Calculations were performed by assuming that stepwise excitation of He $n = 3$ states dominate electron-impact excitation on ground state He atoms (see text). The experimental data obtained from cycle-averaged OES spectra for a 4 mm gap after correction for the optical response of the monochromator and detector are also shown for comparison. The dash zone represents the match between simulations and experimental data.

In order to validate this rather low value of the cycle-averaged electron temperature in AP-DBDs operated in nominally pure He, the results were compared to those predicted by

BOLSIG+ (ver. 1.2) solver as a function of the reduced electric field (E/N). This program relies on numerical solutions of the Boltzmann equation for electrons in weakly ionized gases in uniform electric fields [44]. Although the electric field in glow discharges of AP-DBDs strongly varies from the cathode to the anode, it is fairly constant in the positive column region. In ref. [7], an electric field of about 500V/cm was calculated in the positive column of homogeneous He-DBDs operated in glow mode (i.e., when discharge current peak is maximum). Using this value, the electron temperature deduced from the BOLSIG+ code assuming Maxwellian EEDF was 0.4 eV. It is worth mentioning that BOLSIG+ [44] simulations only consider electron-impact ionization on ground state He atoms for the production of charged species. When stepwise ionization processes or the population of He_2^+ become important, lower T_e values are expected, as obtained in this study. Our T_e value is also comparable to the one obtained by Foest *et al.* [45] using complex analysis of the current-voltage characteristics.

3.3. Application of the C-R model to time-resolved optical emission spectroscopy measurements

During the current rise and discharge extinction in AP-DBD sustained by electric fields in the kHz regime, significant change of the electron kinetics can be expected. These aspects were examined in details through time-resolved OES measurements. The evolution of the He 706.5 nm and O 777 nm emission lines along with the discharge current (after subtraction of the displacement current from the total measured current, see ref. [31] for more details) are presented in Fig. 7 for a gap of 1mm. The single discharge peak per half cycle is a clear indication that the discharge operates in a homogeneous regime [4], even in the presence of a complex wood sample placed on the bottom electrode. Comparison of the discharge current with OES results shows that the He emission reaches a maximum slightly before the current peak and decreases much more rapidly afterwards. Similar observations were reported by Ricard *et al.* [46]. Assuming that He $n = 3$ level giving rise to the observed emission line at 706.5 nm is mostly populated by electron-impact excitation and that the discharge current likely scale with the electron density, this indicates important change in the $[\text{He}_m]/[\text{He}_g]$ ratio and/or of the average electron energy over the discharge cycle. All other observable He emission lines originating from $n = 3$ levels displayed a similar trend (not shown). On the other hand, the time-dependence of the emission intensities from impurities (for example, atomic oxygen at 777nm)

is much broader. Similar broad features were observed in ref. [46] for O, N₂ and N₂⁺, and were ascribed to the interaction of air impurities with long lifetimes and high-energy He metastable atoms.

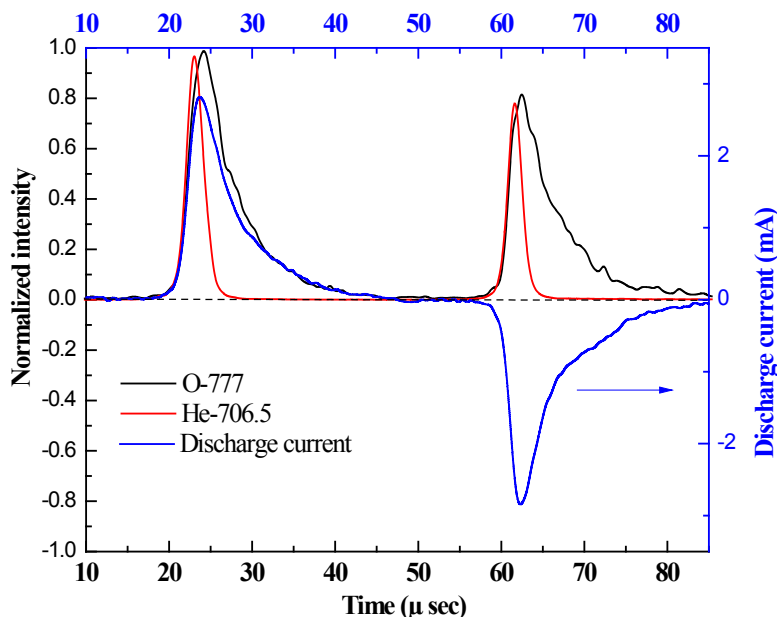


Figure 7: Time-resolved emission intensities from He-706.5 nm and O-777 nm for a discharge gap of 1mm. The discharge current (obtained after removal of the displacement current from the total measured current) is also shown for comparison.

Figure 8 shows the time-evolution of line ratios from triplet states (587.5nm-to-706.5nm) and singlet states (667.8nm-to-728.1nm). Both ratios rapidly rise early in the discharge cycle, then slowly decrease, and then remain fairly stable as the current decreases (and thus as the discharge extinguishes). Similar variations were observed for both cycles, i.e. with either alumina plate or wood sample acting as the cathode material. Using the method described above, these time-resolved line ratios were used to extract the electron temperature as a function of time in the discharge cycle. Early in the cycle, the number density of metastable He atoms is expected to be much smaller than the number density of ground-state He atoms ($[He_m]/[He_g] \ll 10^{-10}$) such that excitation of He $n = 3$ levels must mostly occur through electron-impact excitation on ground state He atoms. As the discharge current rises, and thus as the electron

number density increases, the population of He metastables must increase such that excitation of He $n = 3$ levels becomes dominated by electron-impact excitation on metastable states (see Fig. 5). In both cases, as discussed above, line ratios become solely dependent on T_e .

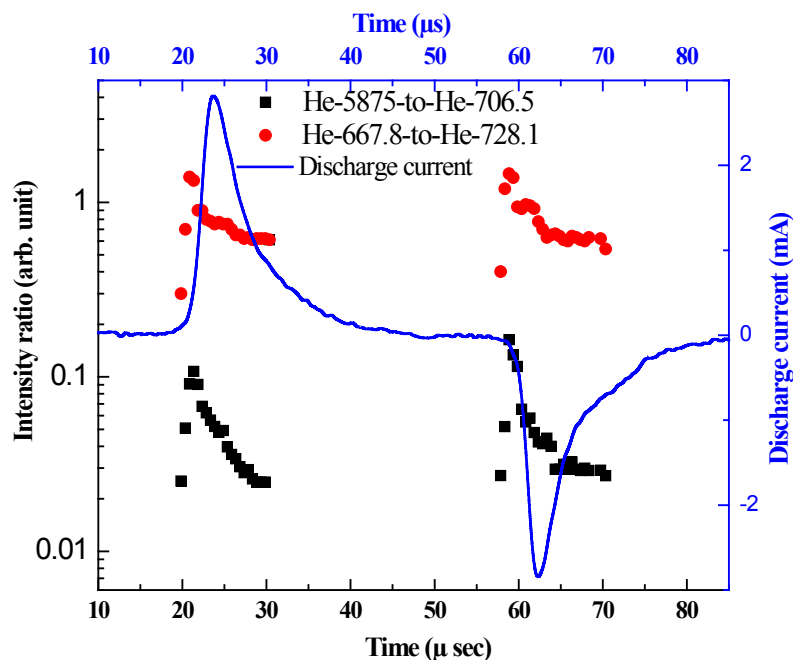


Figure 8: Time-resolved line ratios from triplet states (587.5nm-to-706.5nm) and singlet states (667.8nm-to-728.1nm) for a discharge gap of 1mm. The discharge current (obtained after removal of the displacement current from the total measured current) is also shown for comparison.

The corresponding electron temperatures deduced from the comparison between measured and calculated line ratios are presented in Fig. 9. In the first moments of the discharge, i.e. at very low discharge currents, electron temperatures sharply rise up to about 1 to 1.4 eV. These values then rapidly decrease before the maximum discharge current is obtained down to a more or less stable value of 0.15 eV. Since the lower T_e regime occupies a much larger portion of the discharge cycle when the discharge current is significant, the cycle-averaged values deduced in the previous section more closely reflects this portion of the discharge.

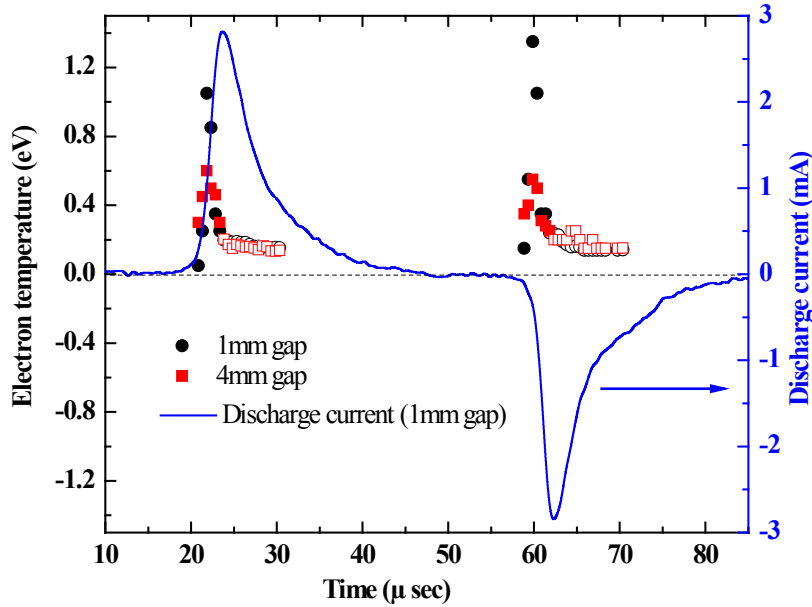


Figure 9: Time-resolved electron temperatures obtained from the combination of OES and CR model for discharge gaps of 1mm and 4mm. Calculations were performed assuming either stepwise excitation on He metastable atoms (open symbols) or electron-impact excitation on ground state He atoms (full symbols) as the dominant creation mechanism of He $n = 3$ states. The absolute value of the discharge current for a discharge gap of 1 mm is also shown for comparison.

The temporal evolution of T_e described above can be compared to the electrical characteristics of the discharge. Figure 10 presents the dynamic current-voltage characteristics, i.e. the discharge current as a function of the gas voltage for the nominally pure He plasma sustained in a 1 mm gap. The first portion of the curve (*zone I*) is characterized by a strong increase in gas voltage with very low discharge currents that can be ascribed to a non-self-sustained discharge. This increase is then followed by a rapid increase of the current up to the so-called Townsend plateau (*zone II*) where the gas voltage remains more or less stable. As the current continues to increase (*zone III*), the gas voltage decreases; a feature that can be attributed to the formation of a positive column due to the Townsend-to-glow transition [4, 31, 47]. Finally, the discharge extinction regime occurs when the discharge current and the voltage vanish (*zone IV*). As shown in Fig. 10, the evolution of the electron temperature determined

from the analysis described above is consistent with the behaviors expected from the change in the discharge regime. Up to 0.5 mA, there is a sharp increase in T_e going from 0.05 eV to about 1.4 eV resulting from the transition between the non-self-sustained regime and the Townsend discharge. From 0.5 mA onwards, there is a slow decrease in T_e from 1.4 eV to the ~ 0.2 eV value corresponding to the Townsend-to-glow transition. These results are consistent with the time-resolved evolution of the spatially-averaged electric field determined in ref. [23, 48], going from 1.6 kV/cm early in the discharge cycle to 0.4 kV/cm near extinction. Based on BOLSIG+ code (see details above), these spatially averaged electric field correspond to variations of the electron temperature from 1.4 eV to 0.4 eV, which is consistent with our investigations. During the discharge extinction between the maximum current and the beginning of the electrical polarity reverse (for the next cycle), T_e is fairly constant in the 0.2 eV range.

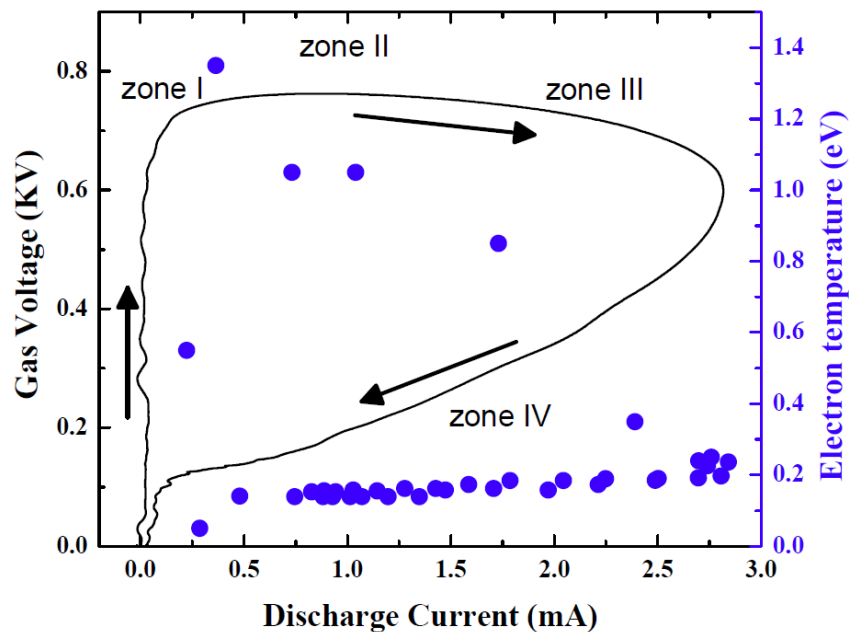


Figure 10: Correlation between the gas voltage, the discharge current and the electron temperature for a discharge gap of 1 mm. *Zone I* corresponds to the non-self-sustained discharge; *Zone II* refers to the Townsend regime; *Zone III* corresponds to the Townsend-to-glow transition, and *Zone IV* refers to the discharge extinction regime.

4. Conclusion

A dielectric barrier discharge at atmospheric pressure operated in nominally pure He was characterized by optical emission spectroscopy. Analysis of the observed emission from He $n = 3$ states was performed using a collisional-radiative model accounting for all processes leading to the creation and loss of these excited levels. Comparison of measured and simulated line ratios from triplet and singlet states have revealed the importance of excitation transfer reactions by collision with ground state He atoms in the population kinetics of He $n = 3$ states in AP-DBD. From such comparison, the electron temperature was found to rise sharply up to 1.0-1.4 eV early in the discharge cycle. Lower values around 0.15 eV were observed afterwards during most of the discharge duration, in good agreement with the values predicted by BOLSIG+ model.

5. Acknowledgments

This work was supported by the National Science and Engineering Research Council (NSERC), the Fonds de Recherche du Québec – Nature et Technologies (FRQNT) and the Association Nationale de la Recherche (ANR). The authors would also like to acknowledge the financial contribution of the Commission Permanente de Coopération Franco-Québécoise (CPCFQ) through the Samuel de Champlain program, the Direction des Relations Internationales of the Université de Montréal, and the Région Midi-Pyrénées.

References

1. Pietsch, G.J. and V.I. Gibalov, *Dielectric barrier discharges and ozone synthesis*. Pure and Applied Chemistry, 1998. **70**(6): p. 1169-1174.
2. Chirokov, A., A. Gutsol, and A. Fridman, *Atmospheric pressure plasma of dielectric barrier discharges*. Pure and Applied Chemistry, 2005. **77**(2): p. 487-495.
3. Grinevich, V.I., *et al.*, *Application of Dielectric Barrier Discharge for Waste Water Purification*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2011. **31**(4): p. 573-583.
4. Massines, F., *et al.*, *Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges*. The European Physical Journal Applied Physics, 2009. **47**(2): p. 22805.
5. Kogelschatz, U., B. Eliasson, and W. Egli, *Dielectric-Barrier Discharges. Principle and Applications*. Le Journal de Physique IV, 1997. **07**(C4): p. C4-47-C4-66.
6. Wagner, H.E., *et al.*, *The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment*. Vacuum, 2003. **71**(3): p. 417-436.
7. Massines, F., *et al.*, *Physics and chemistry in a glow dielectric barrier discharge at atmospheric pressure : diagnostics and modelling*. Surface and Coatings Technology, 2003. **174-175**: p. 8-14.
8. Massines, F., *et al.*, *Atmospheric Pressure Low Temperature Direct Plasma Technology: Status and Challenges for Thin Film Deposition*. Plasma Processes and Polymers, 2012. **9**(11-12): p. 1041-1073.
9. Starostine, S., *et al.*, *Atmospheric Pressure Barrier Discharge Deposition of Silica-Like Films on Polymeric Substrates*. Plasma Processes and Polymers, 2007. **4**(S1): p. S440-S444.
10. Borcia, G., A. Chiper, and I. Rusu, *Using a He + N₂ dielectric barrier discharge for the modification of polymer surface properties*. Plasma Sources Science and Technology, 2006. **15**(4): p. 849-857.
11. Ballance, C., *et al.*, *Collisional-radiative calculations of He line emission in low-temperature plasmas*. Physical Review A, 2006. **74**(1).
12. Belmonte, T., *et al.*, *Collisional–radiative modelling of a helium microwave plasma in a resonant cavity*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(23): p. 7343-7356.

13. Fridman, A., A. Chirokov, and A. Gutsol, *Non-thermal atmospheric pressure discharges*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005. **38**(2): p. R1-R24.
14. Kettlitz, M., *et al.*, *Comparison of sinusoidal and pulsed-operated dielectric barrier discharges in an O₂/N₂ mixture at atmospheric pressure*. Plasma Sources Science and Technology, 2013. **22**(2): p. 025003.
15. Margot, J., *Studies of emission spectra in helium plasmas at atmospheric pressure and local thermodynamical equilibrium*. Physics of Plasmas, 2001. **8**(5): p. 2525.
16. Radu, I., R. Bartnikas, and M.R. Wertheimer, *Diagnostics and modelling of noble gas atmospheric pressure dielectric barrier discharges in homogeneous or diverging electric fields*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005. **38**(4): p. 539-546.
17. Tsukiji, M. and K. Wagatsuma, *Emission characteristics of Grimm-style glow discharge plasmas with helium matrix plasma gas containing small amounts of nitrogen*. Microchemical Journal, 2007. **87**(2): p. 175-179.
18. Wang, Q., D.J. Economou, and V.M. Donnelly, *Simulation of a direct current microplasma discharge in helium at atmospheric pressure*. Journal of Applied Physics, 2006. **100**(2): p. 023301.
19. Golubovskii, Y.B., *et al.*, *Modelling of the homogeneous barrier discharge in helium at atmospheric pressure*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2003. **36**: p. 39-49.
20. Es-sebbar, E., N. Gherardi, and F. Massines, *Effects of N₂O and O₂ addition to nitrogen Townsend dielectric barrier discharges at atmospheric pressure on the absolute ground-state atomic nitrogen density*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013. **46**(1): p. 015202.
21. Massines, F., *et al.*, *Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier*. Journal of Applied Physics, 1998. **83**(6): p. 2950-2957.
22. Obradović, B.M., S.S. Ivković, and M.M. Kuraica, *Spectroscopic measurement of electric field in dielectric barrier discharge in helium*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(19): p. 191501.
23. Ivković, S.S., *et al.*, *On the use of the intensity ratio of He lines for electric field measurements in atmospheric pressure dielectric barrier discharge*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2014. **47**(5): p. 055204.

24. Gangwar, R.K., *et al.*, *Argon plasma modeling with detailed fine-structure cross sections*. Journal of Applied Physics, 2012. **111**(5): p. 053307.
25. Hartgers, A., *et al.*, *CR Model: A general collisional radiative modeling code*. Computer Physics Communications, 2001. **135**: p. 199-218.
26. Vlcek, J., *A collisional-radiative model applicable to argon discharges over a wide range of conditions. I. Formulation and basic data*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1989. **22**: p. 623-631.
27. Boudreault, O., *et al.*, *Nonlocal effect of plasma resonances on the electron energy-distribution function in microwave plasma columns*. Physical Review E, 2012. **86**: p. 015402-1 - 5.
28. Pérès, I., *et al.*, *Calculated Plasma Parameters and Excitation Spectra of High-Pressure Helium Discharges*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1999. **19**: p. 467-486.
29. Gangwar, R.K., O. Levasseur, and L. Stafford, *Influence of substrate outgassing on plasma kinetics during wood treatment in He dielectric barrier discharges at atmospheric pressure*. In preparation, 2015.
30. Liu, S. and M. Neiger, *Electrical modelling of homogeneous dielectric barrier discharges under an arbitrary excitation voltage*. J. Phys. D: Appl. Phys., 2003. **36**: p. 3144-3150.
31. Enache, I., *et al.*, *Electrical model of the atmospheric pressure glow discharge (APGD) in helium*. The European Physical Journal Applied Physics, 2006. **33**(1): p. 15-21.
32. Pipa, A.V., T. Hoder, and R. Brandenburg, *On the Role of Capacitance Determination Accuracy for the Electrical Characterization of Pulsed Driven Dielectric Barrier Discharges*. Contributions to Plasma Physics, 2013. **53**(6): p. 469-480.
33. Wellenstein, H.F. and W.W. Robertson, *Collisional Relaxation Processes for the $n=3$ States of Helium. III. Total Loss Rates for Normal Atom Collision*. The Journal of Chemical Physics, 1972. **56**(3): p. 1411.
34. Lawler, J., *et al.*, *Helium 3^3S decay rates in a high-pressure afterglow*. Physical Review A, 1979. **19**(1): p. 156-159.
35. Kramida, A., *et al.* *NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.1)* <http://physics.nist.gov/asd>. [cited 2014 August].

36. Jonkers, J., *et al.*, *The role of molecular rare gas ions in plasmas operated at atmospheric pressure*. Plasma Sources Science and Technology, 2003. **12**: p. 464-474.
37. Wellenstein, H.F. and W.W. Robertson, *Collisional Relaxation Processes for the $n=3$ States of Helium. I. Excitation Transfer by Normal Atoms and by Electrons*. The Journal of Chemical Physics, 1972. **56**(3): p. 1072-1076.
38. Dubreuil, B. and A. Catherinot, *Quenching and excitation transfer in the $n=3$ helium sublevels in a low-pressure glow discharge*. Physical Review A, 1980. **21**(1): p. 188-199.
39. Royal, J. and A. Orel, *Dissociative recombination of He_2* . Physical Review A, 2005. **72**(2).
40. Rogers, W. and M. Biondi, *Studies of the Mechanism of Electron-Ion Recombination. II*. Physical Review, 1964. **134**(5A): p. A1215-A1225.
41. Ivanov, V.A. and N.P. Penkin, *Spectroscopic Investigation of Recombination Processes in Weakly Ionized Decaying Inert-Gas Plasma (Review)*. Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii, 1984. **40**(1): p. 5-33.
42. Pedersen, H., *et al.*, *Dissociative recombination and low-energy inelastic electron collisions of the helium dimer ion*. Physical Review A, 2005. **72**(1): p. 012712-1 - 28.
43. Nersisyan, G., T. Morrow, and W.G. Graham, *Measurements of helium metastable density in an atmospheric pressure glow discharge*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(9): p. 1487.
44. Hagelaar, G.J.M. and L.C. Pitchford, *Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models*. Plasma Sources Science and Technology, 2005. **14**(4): p. 722-733.
45. Foest, R., *et al.*, *Study of an atmospheric pressure glow discharge (APG) for thin film deposition*. Surface and Coatings Technology, 2003. **163-164**: p. 323-330.
46. Ricard, A., P. Décomps, and F. Massines, *Kinetics of radiative species in helium pulsed discharge at atmospheric pressure*. Surface and Coatings Technology, 1999. **112**: p. 1-4.
47. Massines, F., *et al.*, *Glow and Townsend dielectric barrier discharge in various atmosphere*. Plasma Physics and Controlled Fusion, 2005. **47**(12B): p. B577-B588.

48. Ivković, S.S., *et al.*, *Measurement of electric field development in dielectric barrier discharge in helium*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009. **42**(22): p. 225206.

3.3. Article 2 : Propriétés du plasma d'hélium en présence d'échantillons de bois non dégazés

Le modèle collisionnel-radiatif présenté dans l'article précédent, couplé à des mesures de spectroscopie optique d'émission, nous a permis de déterminer la température des électrons d'une décharge à barrière diélectrique d'hélium tout en améliorant la compréhension de la dynamique temporelle de ce type de plasma. Or, l'introduction de bois directement dans la décharge, sur l'électrode inférieure, perturbera avec certitude les propriétés physico-chimiques établies dans le cas d'une DBD d'hélium pur. Nous avons d'ailleurs montré, au chapitre 2 (figure 2.11), que la présence d'un échantillon de bois non dégazé dans le plasma conduit à la libération d'azote, de vapeur d'eau et de composés oxydés dans la décharge. Dans l'article suivant, nous réalisons une étude exhaustive de ces phénomènes de dégazage du bois sur la cinétique du plasma : « ***Influence of substrate outgassing on the plasma properties during wood treatment in He dielectric barrier discharges at atmospheric pressure*** » par O. Levasseur, R.K. Gangwar, J. Profili, N. Gherardi et L. Stafford, accepté pour publication dans *Plasma Processes and Polymers*, 2016, DOI : 10.1002/ppap.201600172.

Influence of substrate outgassing on the plasma properties during wood treatment in He dielectric barrier discharges at atmospheric pressure

O. Levasseur¹, R.K. Gangwar¹, J. Profili^{1,2}, N. Naudé², N. Gherardi^{2,3}, L. Stafford^{1*}

¹Département de Physique, Université de Montréal, Montréal (Québec) H3C 3J7, Canada

²Laboratoire LAPLACE, Université de Toulouse III, F-31062 Toulouse Cedex 9, France

³Laboratoire LAPLACE, CNRS, F-31062 Toulouse Cedex 9, France

Abstract

This work analyzes the effect of wood samples outgassing on the properties of a plane-to-plane dielectric barrier discharge operated in nominally pure helium. With the wood (*Acer saccharum*, Marsh) sample placed on the bottom electrode, current-voltage characteristics revealed a homogeneous discharge regime with a single current peak per half cycle of the applied voltage. Over the 60-minutes wood treatment investigated, the root mean square value of the discharge current increased by almost a factor of 2. Based on optical emission spectroscopy, this behavior was ascribed to the release of air and humidity from the wood substrate, leading to significant emission from N_2 , N_2^+ , O, and OH, in addition to the expected emission lines from He $n = 3$ levels. Absolute He emission intensities were also compared to the predictions of a recently-developed collisional-radiative model using the electron temperature (assuming Maxwellian electron energy distribution) as the only adjustable parameter. The release of products from the wood substrate was found to increase the electron temperature by almost 40% with respect to the values expected for nominally pure He plasmas. This increase was accompanied by a significant decrease of the relative number density of He metastable atoms due to quenching by air and humidity. For comparison, selected experiments were also performed in presence of trace amounts of N_2 , O_2 and dry air in the He plasma to

* Corresponding author : luc.stafford@umontreal.ca

simulate wood outgassing effects. Based on these results, the amount of air released from the wood sample was found to decrease with plasma treatment time, going from about 10 SCCM early in the process to about 1 SCCM after 60 minutes.

Keywords: dielectric barrier discharges, wood treatment, wood outgassing, diagnostics of atmospheric-pressure plasmas

1. Introduction

As atmospheric-pressure dielectric barrier discharges (AP-DBDs) were further developed and studied, their applications were extended to multiple technological fields, including the functionalization of heat-sensitive wood samples. For example, AP-DBDs operated in N_2 , O_2 , and air were successfully used as an alternative way to sanding [1] as well as for surface wettability modification leading to enhanced adhesion properties [2-10]. On the other hand, incorporation of gaseous or liquid precursors in the plasma can lead to the deposition of thin layers protecting wood surfaces against water, fire and molds [11-14].

Plasma sources used for wood surface modification generally imply two types of approach: either direct exposure to the plasma by placing the samples between the electrodes [1], or indirect treatment, where the remotely-produced reactive species are pushed on to the substrates by high gas flows [2]. In both cases, many challenges arise from working with such complex, organic substrates, with many of those being not fully understood. For example, the highly anisotropic nature of wood can introduce spatial inhomogeneities of the electric field near the surface, which can yield to complex light emission patterns above such substrates [15, 16]. Due to its highly porous microstructure in comparison with traditional substrates such as Si or SiO_2 , impurities can also be released either from plasma-wood interactions or from sample outgassing [17, 18]. For the latter, optical as well as electrical diagnostic studies have previously been conducted in plasmas operated in noble gases with small amounts of N_2 , O_2 and/or dry air [19-27]. However, in all cases, the source of these “impurities” was a manual addition, and not a natural release by the substrate itself as with porous wood samples. Furthermore, combination of optical emission spectroscopy measurements (OES) and population models such as collisional radiative (CR) models is a non-invasive way to characterize plasma sources [19, 21, 28-32]. In a recent work, for example, such approach was used to analyze the Townsend-to-glow transition in He AP-DBDs [32]. In the present study, we would like to use this combination of OES measurements with CR modeling to investigate the role of wood substrate outgassing on the properties of He AP-DBDs.

2. Experimental set up

The experimental setup used in this work was described in detail in previous papers [13, 32]. Briefly, the plane-to-plane AP-DBD is sustained in a sealed aluminum chamber between two silver-based electrodes covered by alumina sheets to prevent transition to an arc. In this study, sugar maple (*Acer saccharum*) wood samples were placed on the bottom electrode, and were thus directly exposed to the plasma. All samples, 2mm-thick and 70mm x 115mm in size, were cut from the same board and sanded with 120 grit paper before each treatment to remove surface contaminants such as extractives as well as to “standardize” each individual wood surface. The discharge gap between the wood topmost surface and the top electrode was fixed at 4 mm. As shown in Fig. 1, the discharge is sustained only a selected region of the wood sample; we will come back to this point later on.

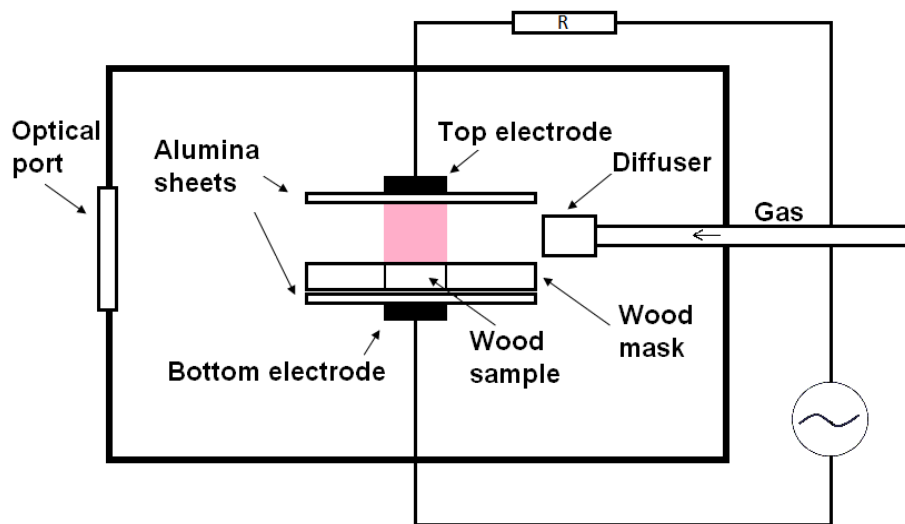


Figure 1 : Schematic of the atmospheric-pressure dielectric barrier discharge used to examine outgassing effects during plasma treatments of wood samples.

All experiments were performed under controlled, atmospheric-pressure conditions in either nominally pure He (UHP grade) or in He containing trace amounts of N₂, O₂ and dry air in order to simulate wood outgassing effects. All flow rates were controlled using mass flow meters set

at 3 Standard Liters per Minute (SLM) for He and ranging from 0 to 10 Standard Cubic Centimeters per Minute (SCCM) for the other gases. Helium was chosen as the carrier gas because of its low breakdown voltage and the presence of high-energy metastable atoms (19.8 and 20.6 eV above ground state) that not only participate in the discharge kinetics through Penning ionization reactions, but are also very efficient to excite impurities present in the discharge gap [28, 33, 34]. The discharge investigated here was sustained by applying a sinusoidal electrical stimulation at a frequency of 12 kHz and a peak-to-peak voltage of 4.0 kV. The electrical installation used to power the plasma is conceived to operate in the 20 Hz–20 kHz frequency range and consists of a Tektronix AFG 3021B arbitrary function generator providing the reference signal which is then applied to the input of a Crest Audio CC4000 linear power amplifier. A protection resistor of 4 Ω is inserted at the amplifier output in series with the primary of a Montoux (600VA, 60 V/9 kV) step-up transformer. The discharge cell is connected to the transformer's secondary in series with a 50 Ω resistor or a 220 nF capacitor in order to measure the current or the charge respectively.

OES measurements were performed using an optical fiber mounted on the front of the reactor with the tip pointing towards the inter electrode gap. Plasma emission was analyzed using a PI-Acton spectrometer equipped with a 300 mm focal length monochromator and a Pixis 256E charged-coupled device camera. The spectra were taken between 300 and 800nm with a 300 lines/mm grating and an entrance slit set to 25 μ m; this yields a spectral resolution (full width at half maximum) of about 1.1nm. The emission spectra (averaged over the whole discharge volume and over many discharge cycles) were corrected by the spectral response of the optical fiber, monochromator and detector.

3. Results and Discussion

3.1. Measurements in presence of wood outgassing

As mentioned above, electrical characterization of the He AP-DBD during wood outgassing was conducted through current-voltage (I-V) measurements. Unlike previous observations in N₂/HMDSO plasmas used for plasma-enhanced chemical vapor deposition of

functional coatings [18] where wood outgassing effects led to a filamentary regime, Figure 2 shows that a single discharge peak per half cycle of the applied voltage was observed throughout the experiments in He DBDs. This indicates that the discharge operates in a glow (or pseudo-glow) mode throughout all experiments, despite the release of impurities from the wood sample. It is worth mentioning that even after the addition of up to 10 SCCM of N₂, O₂ or dry air, the He discharge remained homogeneous (no filaments could be observed in I-V characteristics).

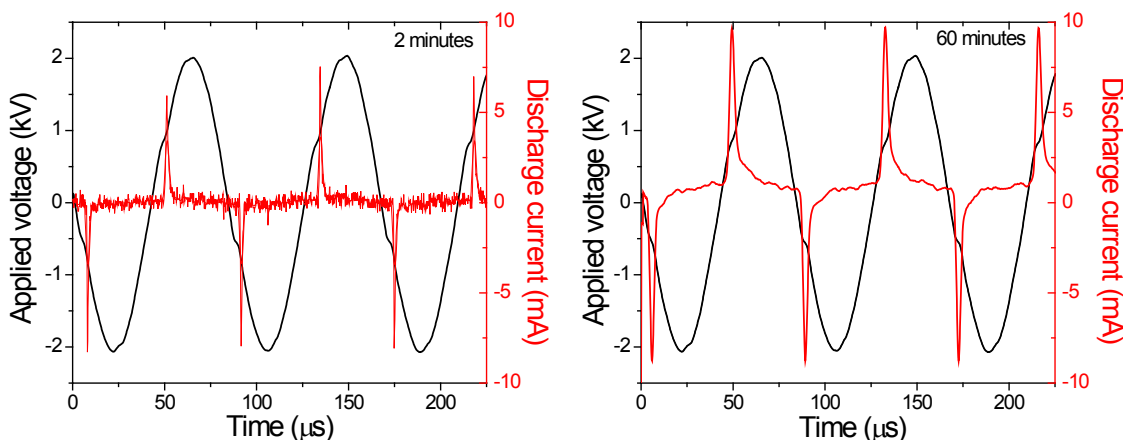


Figure 2 : Current-voltage characteristics of the discharge measured after 2 and 60 min of discharge operation time (or outgassing time) on a non-previously-outgassed wood sample. Operating frequency and peak-to-peak voltage are kept constant at 12 kHz and 4.0 kV.

The time evolution of the optical emission spectrum during wood outgassing (i.e. as a function of treatment time in the AP-DBD) is presented in Fig. 3. As expected, four He I emission lines at 587.5, 667.8, 706.5 and 728.1nm, which are associated to the transitions $3^3D \rightarrow 2^3P$, $3^1D \rightarrow 2^1P$, $3^3S \rightarrow 2^3P$ and $3^1S \rightarrow 2^1P$ (assuming L•S coupling), were observed. In addition to these expected He I emission lines, noticeable emission from the second positive system (SPS) of N₂, the first negative system (FNS) of N₂⁺, O (777nm) and OH (309nm) were also observed. These species, easily excited by energy transfer reactions with the high-energy He metastable atoms (19.8 and 20.6eV above ground state) [28], mainly result from the outgassing of air entrapped in the porous microstructure of wood. As for the OH emission, it can not only be attributed humidity desorption from the substrates and chamber walls, but also to the etching of the weak boundary layer and wood cells [35]. As shown in Fig. 3, emission

line intensities from He I remain fairly constant up to 60 minutes plasma exposure time whereas those from N_2 (337 nm), N_2^+ (391 nm), and O (777nm) sharply decrease, a feature ascribed to the “pumping” of the wood sample during plasma exposure. On the other hand, OH emission increased slightly throughout the whole process, suggesting that the contribution of surface etching reactions played a role on the plasma kinetics even after 60 minutes exposure time and even after outgassing effects became minimal.

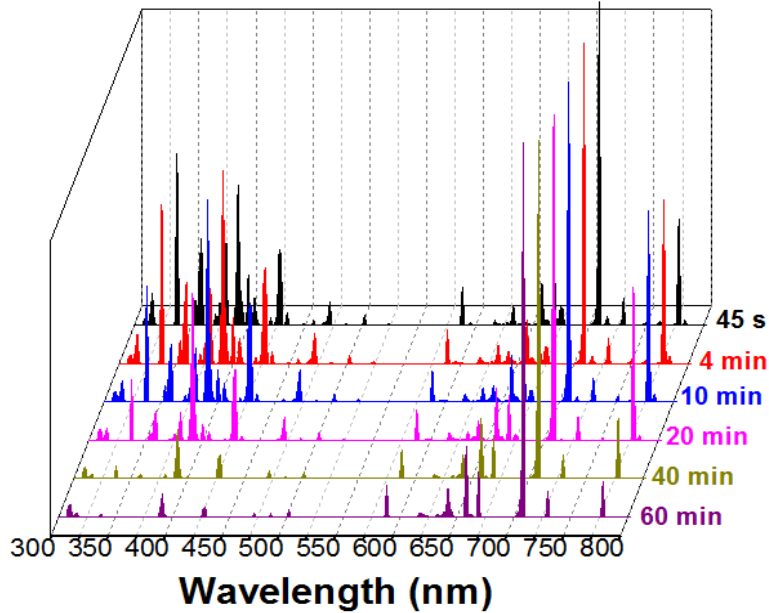


Figure 3: Time-evolution of OES spectra from He discharges in presence of wood samples.

In order to extract information about the plasma parameters such as the time-averaged electron temperature, T_e (assuming Maxwellian electron energy distribution function) and the number density of He metastable atoms, OES measurements were coupled to a CR model recently developed in our laboratory [32]. Briefly, the model takes into account electron impact processes from either the ground or the metastable states of He atoms to predict the $n = 3$ level population densities giving rise to the emission lines at 587.5, 667.8, 706.5 and 728.1nm. Other significant processes leading to the creation and loss of those excited states were taken into account such as excitation transfer reactions due to collision with ground state particles, quenching reactions, and radiative decays. Triplet-to-triplet (587.5-706.5nm) and singlet-to-singlet (667.8-728.1nm) line ratios are then fitted to the predictions of the CR model which

solves the coupled steady-state particle balance equations of all He $n = 3$ states, using the electron temperature and the He metastable-to-ground state number density ratio as the only unknown parameters. Over the range of experimental conditions investigated, as demonstrated in ref. [32], stepwise electron-impact excitation processes of singlet and triplet He $n = 3$ states dominate over ground state electron-impact excitation. As a consequence, the measured triplet-to-triplet (587.5-706.5nm) and singlet-to-singlet (667.8-728.1nm) line ratios become solely dependent on T_e .

Figure 4 shows the triplet-to-triplet (587.5-706.5nm), singlet-to-singlet (667.8-728.1nm), as well as the values of T_e determined from those values coupled to the CR model, as a function of plasma exposure time, or as the amount of impurities released from the wood sample decreases. The electron temperature decreased significantly from 0.27 eV right after ignition of the first discharge when substrate outgassing is important to 0.17eV after 60 minutes. For experiments realized with fully outgassed wood samples (the plasma was sustained after pumping of the whole system for several hours), the value of T_e was 0.15eV (last data point on the right-hand side of Fig. 4). This value being comparable to the value obtained after 60 minutes, it indicates that most of the outgassing occurs over the 60 minutes period.

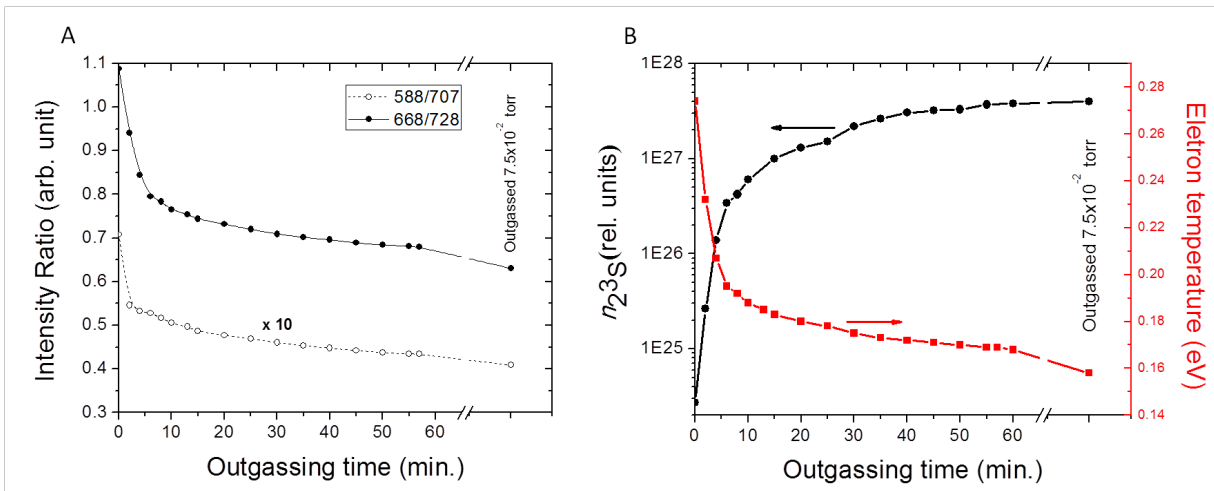


Figure 4 : **A:** Influence of discharge operation time (or outgassing time) on the He-588-to-He-707 and He-668-to-He-728 nm emission intensity ratios. **B:** Influence of discharge operation time (or outgassing time) on the number density of He metastable atoms and electron temperature. Except for the rightmost values obtained for a fully outgassed wood sample (shown for comparison), the discharge is ignited on a non-previously-outgassed wood sample.

Assuming that the He 3³D state giving rise to the emission at 587.5nm is mostly populated by electron-impact excitation through the He 2³S metastable state (stepwise excitation, see ref. [32]), the emission intensity at 587.5nm can be written as,

$$I_{588nm} = C k_{2^3S \rightarrow 3^3D} n_e n_{2^3S} \quad (\text{Eq. 1})$$

where C is a constant that takes into account the optical response of the optical fiber, monochromator, and detector, as well as the probabilities for spontaneous decay and collisional quenching reactions. Here, $k_{2^3S \rightarrow 3^3D}$ is the reaction rate for stepwise excitation (a function of T_e). Assuming that the electron density n_e is directly related to the root mean square (rms) value of the conduction current I_{rms} (obtained from the measured current using refs. [36-38]), Eq. (1) can be rewritten to extract the number density of He 2³S metastable state n_{2^3S} (in relative units)

$$n_{2^3S} = I_{588nm} / (I_{rms} * k_{2^3S \rightarrow 3^3D}) \quad (\text{Eq. 2})$$

where $k_{2^3S \rightarrow 3^3D}$ was calculated from [20] using the electron temperatures presented in Fig. 4). The corresponding values of n_{2^3S} are also presented in Fig. 4. As expected, the population of metastable He atoms drastically increases (almost 2 orders of magnitude) with treatment time due to the quenching of those atoms by collisions with N₂ and O₂ when outgassing effects are important [39]. Based on this finding, the decrease of T_e with increasing treatment time must be linked to the corresponding increase of the metastable population. Indeed, in such plasmas, metastable atoms play a critical role in the ionization dynamics, leading to both He⁺ and He₂⁺ [20, 39] as well as to Penning ionization of impurities [28].

Nitrogen impurity emissions were also monitored during plasma exposure time of a non-outgassed wood sample. Figure 5 presents the N₂⁺-over-N₂ band head intensity ratio ($I_{391/337}$) as a function of outgassing (exposure) time. As can be seen, this ratio first sharply increases after plasma ignition and then reaches a plateau at longer exposure times.

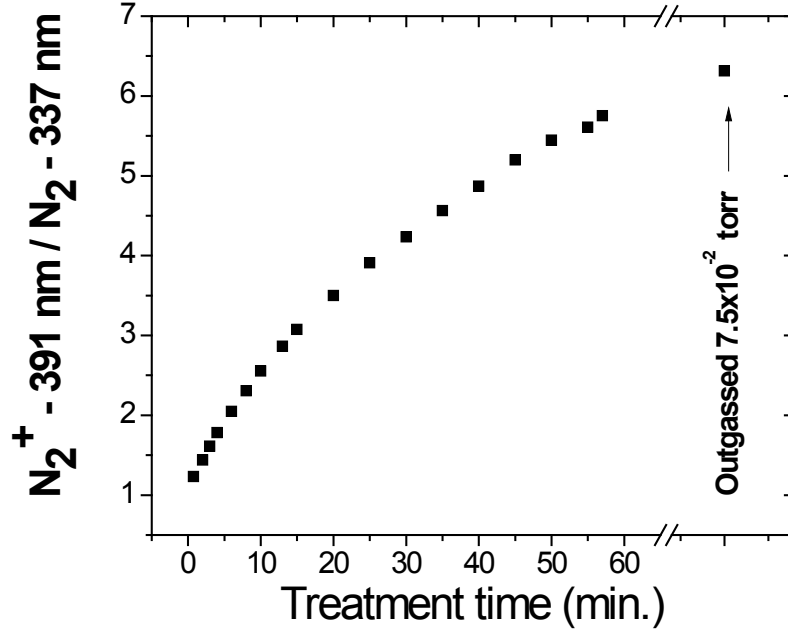


Figure 5 : N_2^+ -over- N_2 band head intensity ratio ($I_{391/337}$) as a function of plasma treatment time (or outgassing time). The conditions are the same than in Figure 4.

Assuming that the N_2^+ -B level giving rise to the emission at 391 nm is populated by energy transfer reactions with He metastable atoms (total number density n_{He^m}) characterized by a reaction rate k_1 (independent of T_e) while the N_2 -C level giving rise to the emission at 337 nm is populated by both energy transfer reactions with a reaction rate k_2 (independent of T_e) and by electron-impact excitation on ground state N_2 -X with a reaction rate k_3 (increases with T_e), the intensity ratio $I_{391/337}$ can be written as follows

$$\frac{I_{391}}{I_{337}} \propto \frac{k_1 n_{N_2} n_{He^m}}{k_2 n_{N_2} n_{He^m} + k_3(T_e) n_{N_2} n_e} = \frac{k_1 n_{He^m}}{k_2 n_{He^m} + k_3(T_e) n_e}, \quad (\text{Eq. 3})$$

where n_{N_2} is the number density of N_2 in the gas phase. According to Eq. 1, $I_{391/337}$ should first increase with outgassing (treatment time) due to the corresponding increase of the population of metastable He atoms (see Fig. 3) and the decrease of k_3 (due to the decrease of T_e , see Fig. 4). Ultimately, at higher exposure times, Eq. (3) reveals that $I_{391/337}$ should reach a plateau when

electron-impact excitation becomes negligible with respect to energy transfer reactions. This behavior is in excellent agreement with the data presented in figure 5.

3.2. Measurements in presence of controlled amounts of N₂, O₂, and dry air

In order to determine the amount of nitrogen and oxygen released in the discharge, wood outgassing effects were simulated by injecting small amounts of N₂, O₂, and dry air in the nominally pure He plasma. Again, the electron temperature was obtained from the analysis of He emission line ratios with the CR model. Figure 6-a presents the evolution of T_e as a function of the amounts of impurities injected. As expected, T_e increases with the addition of impurities, with a more prominent increase observed for N₂ and dry air. It is worth highlighting that comparable values were obtained for N₂ and dry air; this is certainly expected, as N₂ is the major constituent of dry air. The population of He 2 ³S metastable state was also obtained in presence of impurities using Eq. (2). The results are shown in Fig. 6-b. As can be seen, the population of metastable species follows a behavior opposite to the one of T_e , i.e. a decrease with the amount of impurities injected in the plasma. As explained earlier, such impurities induce a significant quenching of He metastable levels, with a decrease by about 3 orders of magnitude with only 10 SCCM of N₂ and dry air.

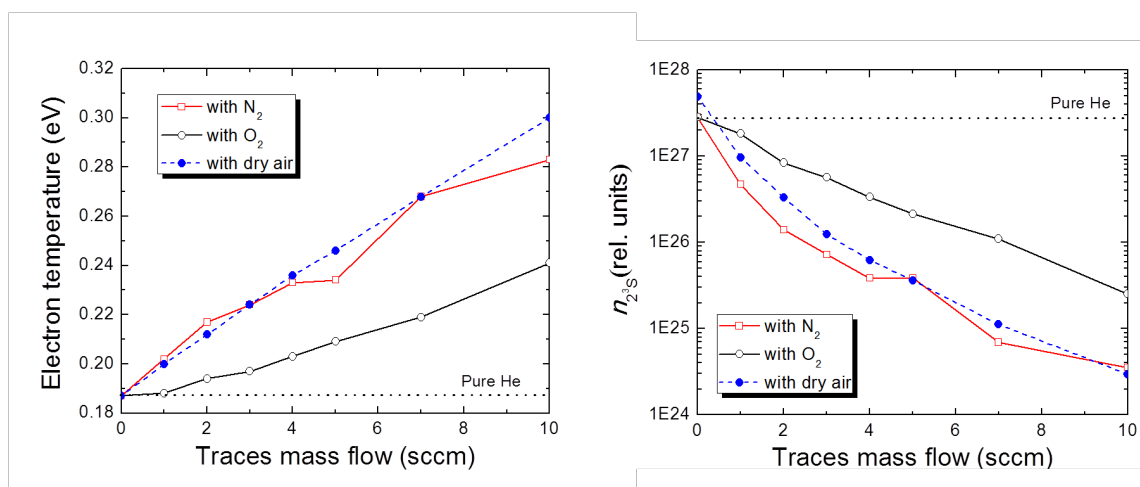


Figure 6 : Evolution of **A:** the electron temperature and **B:** the number density of He metastable atoms (He 2 ³S) with injection of controlled amounts of N₂, O₂ and dry air in a nominally pure He plasma with a fully outgassed wood sample placed on the bottom electrode.

By comparing the values of the electron temperature and number density of He 2^3S metastable state obtained during wood outgassing with those recorded with controlled amounts of dry air, the time evolution of the impurities released from the wood sample was estimated. The results are displayed in Fig. 7. The values were close to 10 SCCM right after plasma ignition down to about 1 SCCM after several tens of minutes. Fig. 7 further shows that the decay differs significantly from a simple first-order rate expected for the “pumping” reaction of wood samples. Over the range of experimental conditions examined in this study, it is expected that the fast decay seen at small times most likely results from outgassing occurring directly in the plasma zone (and thus enhanced by the impingement of active plasma species). On the other hand, as seen in Fig. 1, a large portion of the wood sample located upstream of the discharge zone does not “see” the plasma throughout the process. Outgassing from this zone as a result of the He gas flow (Bernoulli's principle) is therefore expected to be much slower than the one occurring in the the plasma-exposed region, as seen in the experiments.

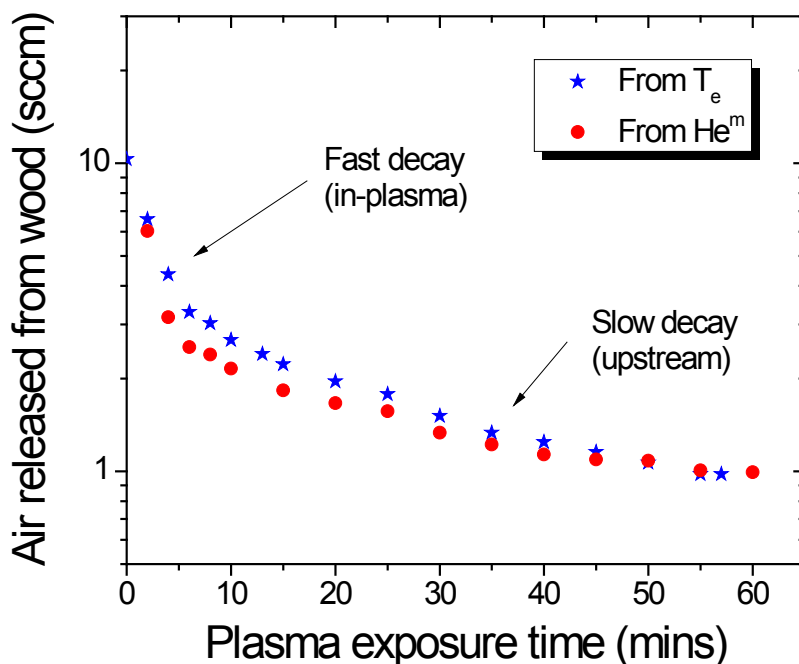


Figure 7 : Estimation of the amount of impurities released from the wood sample. Those data were obtained from the comparison of Figs. 4 and 6.

4. Conclusion

Outgassing effects during wood treatment in dielectric barrier discharges operated in nominally pure He were analyzed using a combination of electrical characteristics, optical emission spectroscopy, and collisional-radiative modeling. I-V analysis revealed that for all conditions investigated in this work, including those with controlled incorporation of N₂, O₂ and dry air, the discharge remained homogenous, with only one discharge peak per half-cycle of the applied voltage. Analysis revealed that the presence of outgassing products (mainly N₂ and O₂) yields to higher electron temperatures and significant quenching of metastable He atoms. From selected experiments performed with controlled amounts of N₂, O₂ and dry air, the concentration of products released during wood outgassing was estimated.

Acknowledgments

This work was supported by the National Science and Engineering Research Council (NSERC), the Fonds de Recherche du Québec – Nature et Technologies (FRQNT) and the Association Nationale de la Recherche (ANR). The authors would also like to acknowledge the financial contribution of the Commission Permanente de Coopération Franco-Québécoise (CPCFQ) through the Samuel de Champlain program, the Direction des Relations Internationales of the Université de Montréal, and the Région Midi-Pyrénées.

References

1. Wolkenhauer, A., *et al.*, *Sanding vs. plasma treatment of aged wood: A comparison with respect to surface energy*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2009. **29**(1): p. 18-22.
2. Busnel, F., *et al.*, *Modification of Sugar Maple (*Acer saccharum*) and Black Spruce (*Picea mariana*) Wood Surfaces in a Dielectric Barrier Discharge (DBD) at Atmospheric Pressure*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2010. **24**(8-10): p. 1401-1413.
3. Wascher, R., *et al.*, *Increasing the water uptake of wood veneers through plasma treatment at atmospheric pressure*. European Journal of Wood and Wood Products, 2014. **72**(5): p. 685-687.
4. Riedl, B., *et al.*, *Effet of Wood Surface Modification by Atmospheric Pressure Plasma on Waterborne Coating Adhesion*. Bioresources, 2014. **9**(3): p. 4908-4923.
5. Lux, C., *et al.*, *Investigation of the plasma effects on wood after activation by diffuse coplanar surface barrier discharge*. European Journal of Wood and Wood Products, 2013. **71**(5): p. 539-549.
6. Acda, M.N., *et al.*, *Effects of plasma modification on adhesion properties of wood*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2012.
7. Avramidis, G., *et al.*, *Improved absorption characteristics of thermally modified beech veneer produced by plasma treatment*. European Journal of Wood and Wood Products, 2011. **70**(5): p. 545-549.
8. Prégent, J., *et al.*, *Determination of active species in the modification of hardwood samples in the flowing afterglow of N₂ dielectric barrier discharges open to ambient air*. Cellulose, 2015. **22**(1): p. 811-827.
9. Prégent, J., *et al.*, *Modification of hardwood samples in the flowing afterglow of N₂-O₂ dielectric barrier discharges open to ambient air*. Cellulose, 2015. **22**(5): p. 3397-3408.
10. Hardy, J.-M., *et al.*, *Surface free radicals detection using molecular scavenging method on black spruce wood treated with cold, atmospheric-pressure plasmas*. Applied Surface Science, 2015. **359**: p. 137-142.

11. Lecoq, E., *et al.*, *Wood Protective Fungicidal Treatment: Quaternary Ammonium Molecules Grafting on Cellulose Assisted by Afterglows at Atmospheric Pressure*. *Plasma Processes and Polymers*, 2013. **10**(2): p. 150-160.
12. Poaty, B., *et al.*, *Improved water repellency of black spruce wood surfaces after treatment in carbon tetrafluoride plasmas*. *Wood Science and Technology*, 2012. **47**(2): p. 411-422.
13. Levasseur, O., *et al.*, *Deposition of Hydrophobic Functional Groups on Wood Surfaces Using Atmospheric-Pressure Dielectric Barrier Discharge in Helium-Hexamethyldisiloxane Gas Mixtures*. *Plasma Processes and Polymers*, 2012. **9**(11-12): p. 1168-1175.
14. Pabeliña, K.G., C.O. Lumban, and H.J. Ramos, *Plasma impregnation of wood with fire retardants*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2012. **272**: p. 365-369.
15. Levasseur, O., *et al.*, *Experimental and modelling study of organization phenomena in dielectric barrier discharges with structurally inhomogeneous wood substrates*. *Plasma Sources Science and Technology*, 2014. **23**(5): p. 054006.
16. Levasseur, O., *et al.*, *Organization of dielectric barrier discharges in the presence of structurally-inhomogeneous wood substrates*. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2014. **42**: p. 2366-2367.
17. Asandulesa, M., I. Topala, and N. Dumitrascu, *Effect of helium DBD plasma treatment on the surface of wood samples*. *Holzforschung*, 2010. **64**(2).
18. Levasseur, O., *et al.*, *Role of substrate outgassing on the formation dynamics of either hydrophilic or hydrophobic wood surfaces in atmospheric-pressure, organosilicon plasmas*. *Surface and Coatings Technology*, 2013. **234**: p. 42-47.
19. Golubovskii, Y.B., *et al.*, *Modelling of the homogeneous barrier discharge in helium at atmospheric pressure*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2003. **36**: p. 39-49.
20. Belmonte, T., *et al.*, *Collisional–radiative modelling of a helium microwave plasma in a resonant cavity*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007. **40**(23): p. 7343-7356.
21. Ballance, C., *et al.*, *Collisional-radiative calculations of He line emission in low-temperature plasmas*. *Physical Review A*, 2006. **74**(1).

22. Fridman, A., A. Chirokov, and A. Gutsol, *Non-thermal atmospheric pressure discharges*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005. **38**(2): p. R1-R24.
23. Kettlitz, M., *et al.*, *Comparison of sinusoidal and pulsed-operated dielectric barrier discharges in an O₂/N₂ mixture at atmospheric pressure*. Plasma Sources Science and Technology, 2013. **22**(2): p. 025003.
24. Margot, J., *Studies of emission spectra in helium plasmas at atmospheric pressure and local thermodynamical equilibrium*. Physics of Plasmas, 2001. **8**(5): p. 2525.
25. Radu, I., R. Bartnikas, and M.R. Wertheimer, *Diagnostics and modelling of noble gas atmospheric pressure dielectric barrier discharges in homogeneous or diverging electric fields*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005. **38**(4): p. 539-546.
26. Tsukiji, M. and K. Wagatsuma, *Emission characteristics of Grimm-style glow discharge plasmas with helium matrix plasma gas containing small amounts of nitrogen*. Microchemical Journal, 2007. **87**(2): p. 175-179.
27. Wang, Q., D.J. Economou, and V.M. Donnelly, *Simulation of a direct current microplasma discharge in helium at atmospheric pressure*. Journal of Applied Physics, 2006. **100**(2): p. 023301.
28. Massines, F., *et al.*, *Physics and chemistry in a glow dielectric barrier discharge at atmospheric pressure : diagnostics and modelling*. Surface and Coatings Technology, 2003. **174-175**: p. 8-14.
29. Cardoso, R.P., *et al.*, *Influence of impurities on the temperature of an atmospheric helium plasma in microwave resonant cavity*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(5): p. 1394-1400.
30. Gangwar, R.K., *et al.*, *Argon plasma modeling with detailed fine-structure cross sections*. Journal of Applied Physics, 2012. **111**(5): p. 053307.
31. Donnelly, V.M., *Plasma electron temperatures and electron energy distributions measured by trace rare gases optical emission spectroscopy*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2004. **37**: p. R217–R236.
32. Gangwar, R.K., *et al.*, *Determination of the electron temperature in plane-to-plane He dielectric barrier discharges at atmospheric pressure*. Plasma Sources Sci. Technol., 2016. **25**.

33. Wagner, H.E., *et al.*, *The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment*. Vacuum, 2003. **71**(3): p. 417-436.
34. Massines, F., *et al.*, *Atmospheric Pressure Low Temperature Direct Plasma Technology: Status and Challenges for Thin Film Deposition*. Plasma Processes and Polymers, 2012. **9**(11-12): p. 1041-1073.
35. Jamali, A. and P.D. Evans, *Etching of wood surfaces by glow discharge plasma*. Wood Science and Technology, 2011. **45**(1): p. 169-182.
36. Massines, F., *et al.*, *Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier*. Journal of Applied Physics, 1998. **83**(6): p. 2950-2957.
37. Massines, F., *et al.*, *Glow and Townsend dielectric barrier discharge in various atmosphere*. Plasma Physics and Controlled Fusion, 2005. **47**(12B): p. B577-B588.
38. Pipa, A.V., *et al.*, *The simplest equivalent circuit of a pulsed dielectric barrier discharge and the determination of the gas gap charge transfer*. Rev Sci Instrum, 2012. **83**(11): p. 115112.
39. Ricard, A., P. Décomps, and F. Massines, *Kinetics of Radiative Species in Helium Pulsed Discharge at Atmospheric Pressure*. Surface and Coatings Technology, 1999. **112**: p. 1-4.

3.4. Article 3 : Propriétés d'un plasma d'hélium en présence d'échantillons de bois structurellement inhomogènes

Le dégazage du bois, abordé dans la section précédente, illustre bien le niveau de complexité supplémentaire apporté par l'utilisation de ce matériau par rapport aux substrats conventionnels comme le silicium. Ceci ne constitue toutefois qu'un seul des aspects distinguant les polymères naturels des matériaux utilisés en micro- et nanotechnologies. En effet, nous avons discuté précédemment de la variation structurelle pouvant apparaître au sein d'un même échantillon avec les zones de bois de printemps et de bois d'été, présents en proportions variables d'une espèce à l'autre. Cette divergence de proportions entre l'érable à sucre et le sapin Douglas, illustrée à la figure 2.12, est directement relié à la variation de densité des cellules du bois et donc du matériau global. Ceci nous a amené à considérer l'impact de la distribution structurelle du bois sur les propriétés physiques du plasma à l'aide du modèle de décharge présenté à la section 3.2. Les résultats sont présentés ci-dessous sous la forme d'un article intitulé : « ***Experimental and modeling study of organization phenomena in dielectric barrier discharges with structurally-inhomogeneous wood substrates*** » par O. Levasseur, J. Profili, R.K. Gangwar, N. Naudé, R. Clergereaux, N. Gherardi et L. Stafford, publié dans Plasma Sources Science and Technology (O. Levasseur *et al.*, Plasma Sources Science and Technology, **23**, 054006, 2014).

Experimental and modeling study of organization phenomena in dielectric barrier discharges with structurally-inhomogeneous wood substrates

O. Levasseur¹, J. Profili^{1,2}, R.K. Gangwar¹, N. Naudé^{2,3}, R. Clergereaux^{2,3}, N. Gherardi^{2,3} and L. Stafford^{1(*)}

¹*Département de Physique, Université de Montréal, Montréal (Québec) H3C 3J7, Canada*

²*Université de Toulouse, UPS, INPT, LAPLACE, F-31062 Toulouse Cedex 9, France*

³*CNRS, LAPLACE, F-31062 Toulouse Cedex 9, France*

Abstract The spatial organization of dielectric barrier discharges operating at atmospheric pressure in the presence of complex wood substrates was analysed using optical imaging, current-voltage (I-V) characteristics, and optical emission spectroscopy combined with a collisional-radiative model to extract the average electron energy. The structural inhomogeneities of selected wood species produced non-uniform light emission patterns while maintaining homogeneous-like I-V characteristics and spatially-uniform average electron energy. Based on a simple electrical model of the discharge, this localization was ascribed, at least partially, to a spatial modulation of the relative dielectric permittivity on “early” versus “late” wood affecting the local voltage applied to the gas, and thus the local discharge current.

Keywords: Dielectric barrier discharge, organization, pattern formation, wood

1. Introduction

The frantic development and research surrounding dielectric barrier discharges (DBDs) at atmospheric-pressure have been motivated by a wide range of cost-effective applications such as the growth of functional coatings, including those relevant for photovoltaic and biomedical applications [1], as well as the processing of heat-sensitive polymers to promote wettability, printability, and adhesion [2]. Reviews on the physics driving DBDs and their applications were published by Wagner *et al.* [1], by Kogelschatz *et al.* [2], by Fridman *et al.* [3], and more recently by Massines *et al.* [4]. Electrical breakdown in DBDs generally occurs in a “filamentary” mode, comprising many short (~ 10 ns) and narrow (~ 100 μm) current filaments, randomly distributed in time and space between two metallic electrodes with at least one covered by a dielectric. Under certain conditions, DBDs can, however, manifest “glow”, “pseudo-glow” or “Townsend” regimes, in which the discharge is characterized by a diffuse, non-filamentary appearance in both light emission properties and current-voltage characteristics [5]. More recently, a number of authors have shown self-organization of these discharges, which have become fascinating tools to study patterns formation in spatially-extended, non-linear, dissipative systems. Such phenomena can manifest themselves in either two ways : i) the auto-organization of filaments or micro discharges interacting together in a filamentary DBD [6-9] or ii) the formation of regular, spatio-temporal patterns in a glow-like discharge [9-12]. Several patterns have been reported, including hexagonal arrays [13], squares [14], honeycomb structures [15], spirals [16], concentric rings [17], quincunx structure [18], and even abnormal features [19, 20]. Even if the physics driving such phenomena is still not fully understood, it can be attributed in many cases to the deposition of charges on the dielectric that remain from one cycle to the other [17]. Fluid models have also succeededly reproduced some of the observed 2D and 3D patterns [21-23].

In most conditions, discharge organization appears spontaneously through a judicious choice of the operating parameters, for example, the applied voltage, waveform, frequency, interelectrode distance, and gas flow dynamics. For instance, Gurevich *et al.* [17] have shown that the transition between a homogeneous light emission to organized patterns occurs with increasing applied voltage. On the other hand, Duan *et al.* [23] have reported a critical excitation frequency below which no organization is observed. In addition, in self-organized discharges, structural change in patterns arises with varying applied voltage and frequency.

In this work, we investigate the localization of DBDs in presence of complex wood samples placed on the bottom DBD electrode in a plane-plane configuration. As reported in [24-26], DBD operated in organosilicon-containing gas mixtures represents highly promising tools for the functionalization of wood samples with the objective of improving their durability following natural weathering. Applications of DBDs to wood is however much more challenging than for conventional substrates such as Si or glass. This can be attributed not only to the highly porous nature of wood which can produce significant outgassing [24, 25, 27], but also to the presence of "early" versus "late wood" sections which can introduce local modification of the plasma properties, as shown below.

2. Experimental details

The atmospheric-pressure, He plasma controlled by dielectric-barriers used in this work was described in details in [24]. Briefly, the discharge is sustained between two thin alumina sheets and a 3.2 mm-thick wood sample is placed on the bottom electrode acting as the sample holder. The discharge gap was fixed to 4 mm. The excitation frequency and peak-to-peak voltage were maintained at 12 kHz and 3.5 kV, while the He gas flow rate was set at 4.35 SLM (liter per minute at standard conditions of pressure and temperature). Analysis of the electrical characteristics of the discharge was performed through current-voltage (I-V) measurements.

Two wood species were investigated, namely Douglas pine (*pseudotsuga menziesii*) and sugar maple (*acer saccharum*). The interest of such species for the study of organization phenomena in DBDs comes from their different relative proportions of "early" versus "late wood" sections. It is worth mentioning that the "early wood" grows rapidly during the spring season. It consists of tissues with wide vessels and is therefore characterized by a low density and limited mechanical properties. On the other hand, "late wood" is formed later in the season. It consists of elements with narrow vessels, yielding much denser and stronger materials. Here, the plasma was in contact with the longitudinal surface of the wood samples, with the gas flowing along the fibers as shown in Fig. 1. To examine organization of the plasma in presence of such structurally-inhomogeneous substrates, optical imaging with a digital single-lens reflex (DSLR) camera was performed, with the camera facing the transversal plane (see Fig. 1).



Figure 15 : Position of the optical fibre and digital camera with respect to the plasma emission, wood fiber orientation, and gas flow direction.

Similarly, optical emission spectroscopy (OES) was performed using a PI-Acton spectrometer equipped with a 300 mm focal length monochromator and a Pixis 256E charged-coupled device (CCD) camera. Emission spectra were taken between 550 and 750 nm with a 1200 lines/mm grating. The entrance slit of the spectrometer was set to 25 μm , yielding a spectral resolution (full width at half maximum) of about 0.5 nm at $\lambda=707$ nm. All recorded spectra were corrected for the spectral response of the optical fiber, monochromator, and detector. To obtain spatially-resolved measurements over the wood sample, a custom-designed collimator was placed in front of the optical fiber, yielding a spatial resolution of about 2 mm.

3. Results and discussion

Figure 2 presents the optical images from various wood samples exposed to a glow or pseudo-glow He plasma. While spatially-uniform emission is observed in presence of sugar maple substrates (Fig. 2A), localized emission patterns are seen in presence of Douglas pine samples with various proportions of early versus late wood (Figs. 2B-2C). More precisely, for Douglas pine, the emission is less intense on early wood than on late wood. Such discharge organization is stationary, which means that it remains observable from the first few discharge cycles up to 60 minutes of plasma exposure. It is also present during the deposition of a thin organosilicon coating or on coated wood substrates [24]. Similar light emission patterns is observed for discharges operated in nominally pure N₂ [28], suggesting that the observed localization is independent of the discharge regime (glow or pseudo-glow in He versus Townsend in N₂) [29].



Figure 2 : Spatial distribution of the helium plasma in presence of a sugar maple substrate (A) and Douglas pine samples with tight (B) and wide (C) late and early wood sections.

I-V curves for the different wood samples presented in Fig. 2 are compared in Fig. 3. Even if the plasma emission is spatially-organized, the electrical properties show homogeneous-like behavior consisting of periodic and broad single discharge current peaks.

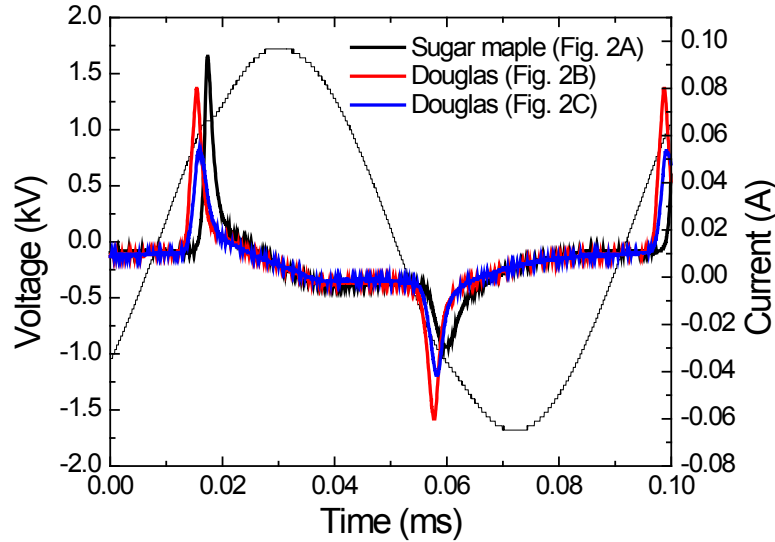


Figure 3 : Current–voltage characteristics from the helium discharge in presence of the wood samples presented on Fig. 2. The current peaks were higher for the sugar maple sample (A) than for the Douglas pine samples (B and C), In addition, for Douglas pine, the current peaks were higher on samples with lower proportions of early versus late wood sections. Current peaks further appear at a higher applied voltage for sugar maple (A) than for samples B and C. Part of this shift is ascribed to variation of the equivalent capacitance of the circuit (see Table 1). Note that the gas voltage (not applied voltage) required for breakdown is obviously only dependant on the nature of the gas and the distance between the two electrodes. It is therefore approximately the same for all samples.

Based on spatially- and time-resolved optical imaging measurements using an intensified CCD camera, Bernecker *et al.* [13] examined the time evolution of the patterns formed in a DBD at reduced-pressure operated in Ne during one half-cycle of the voltage waveform, which contains two current peaks. In such cases, a double pattern consisting of a hexagonal pattern superimposed to a honeycomb structure was observed. While the first one was ascribed to a glow mode, the second one was attributed to a Townsend regime. Based on such study, one could *a priori* expect the more intense regions in Figs. 2B-2C to be associated to a glow-like plasma whereas the less luminous portions could be linked to a Townsend discharge. This aspect was examined through spatially-resolved OES. A typical time-integrated emission spectrum in presence of Douglas pine sample is presented in Fig. 4 with the observable He emission lines from triplet (588, 707, and 728 nm) and singlet (668 nm) states identified.

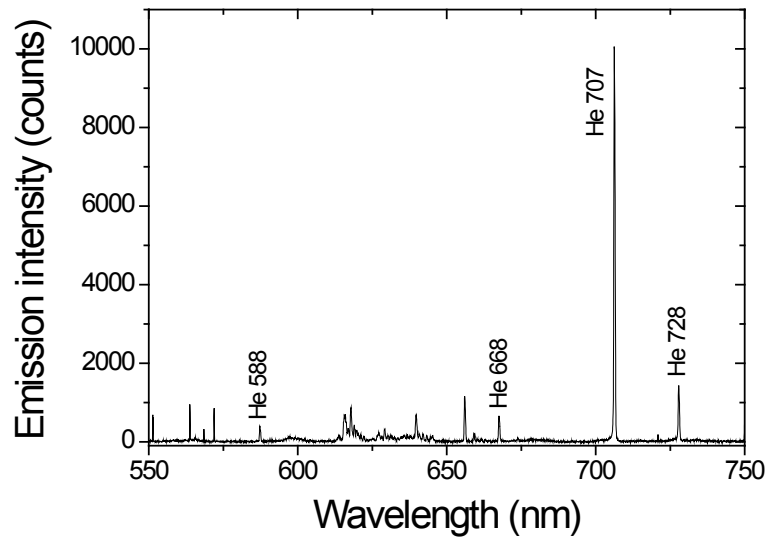


Figure 4 : Typical time-integrated plasma emission from a helium plasma with the Douglas pine substrate presented in figure 2C.

The spatial evolution of the He-707 nm line intensity of both samples is displayed in Fig. 5a. For Douglas pine, the emission intensities show strong spatial modulations with a profile similar to the one presented in Fig. 2. For sugar maple, no modulation is observed. On the other hand, for both samples, all line ratios involving the He emission intensities at 588, 668, 707, and 728 nm were found to remain constant over the complete range of positions investigated (not shown). These ratios being linked to the average electron energy, this suggests that the electron temperature, T_e , assuming a Maxwellian energy distribution function, is constant across the whole discharge volume. The four He emission intensities at 588 nm, 668 nm, 707 nm, and 728 nm were compared to the predictions of a collisional-radiative model with the electron temperature as the only adjustable parameter [30]. In this model, the triplet and singlet states from $n=3$ levels giving rise to these emission lines are assumed to be populated by stepwise excitations (involving metastable He atoms) as well as energy transfer reactions involving ground state He atoms (see ref. [30] for more details). T_e values obtained from this model are shown in Fig. 5b. It can be seen that T_e is close to 0.13 eV for all conditions investigated. Such low values of T_e are consistent with a glow-like regime, thus ruling out possible alternance between glow and Townsend regimes between bright and pale regions of the wood sample.

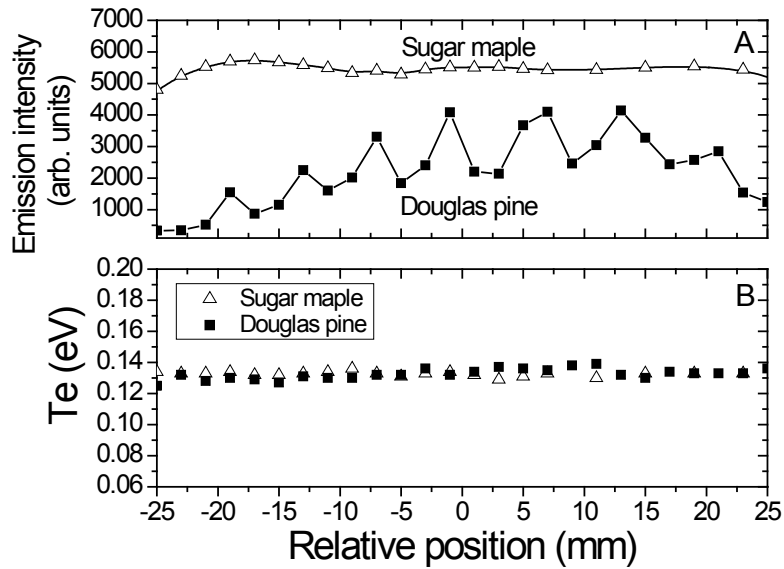


Figure 5 : Spatial evolution of : A) the He-707 nm line intensity and B) the average electron temperature for the sugar maple and Douglas pine samples displayed in Figs. 2A and 2C. Position 0 corresponds to the centre of the discharge zone.

The charge flow pattern on early versus late wood was analyzed for Douglas pine samples using surface potential decay measurements described in details in [31]. Briefly, the wood samples were put on a metallic electrode and charged using a point probe up to a potential of -1200 V. Then, a second probe quickly ($< 1\text{s}$) positioned in front of the charged zone measured the surface potential decay. As shown on Fig. 6, both sections of the wood sample exhibited decaying behaviors, with time constants, τ , of 40 s for late wood and 10 s for early wood. Considering that $\tau = RC = \rho\varepsilon$, where R is the resistance, C is the capacitance, ρ is the resistivity, and ε is the dielectric permittivity, the difference in time constants for both regions can *a priori* be attributed to differences of either ρ or ε .

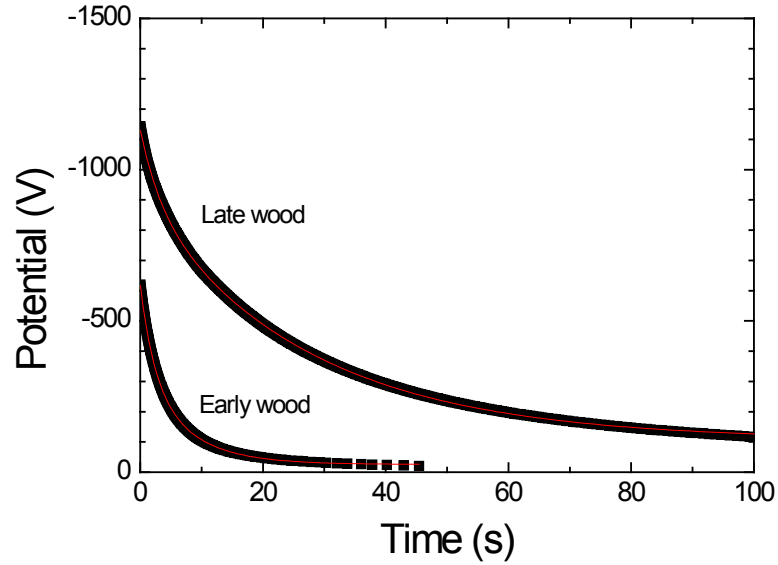


Figure 6 : Surface potential decay on early and late wood zones of the Douglas pine sample.

The equivalent capacitance of the whole transmission line was measured with the plasma off for various Douglas pine samples with different fractions of late and early wood fibres. After subtraction of the capacitances from parasites, gas, and alumina sheets, relative dielectric permittivity for the two regions of wood samples were extracted assuming that the global (or space-integrated) wood capacitance is directly proportional to the relative fractions of early versus late wood. The results obtained from such approach are summarized in Table 1. It can be seen that the relative dielectric permittivity, ϵ_R , for late wood is 5.3 while the one for early wood is 2.4; a result consistent with the higher density of late versus early wood. By combining these data and the time constants determined from Fig. 6, resistivity values can be estimated. For late wood, $\rho = 8.5 \times 10^{11} \Omega\text{m}$ while for early wood $\rho = 4.7 \times 10^{11} \Omega\text{m}$.

Table 1 : Physiological properties and electrical characteristics of the Douglas pine samples presented in Fig. 2B and 2C. Relative permittivity and resistivity for early and late wood sections are included.

	Sample B	Sample C
% Early wood	35	69
% Late wood	65	31
C_{wood}	27.4pF	21.2pF
C_{total}	9.6pF	9.0pF
ϵ_R	4.3	3.3
	<i>Early wood</i>	<i>Late wood</i>
Relative permittivity	2.4	5.3
Resistivity	$4.7 \times 10^{11} \Omega\text{m}$	$8.5 \times 10^{11} \Omega\text{m}$

To examine the respective roles of the spatial variation in ϵ_R and ρ of wood samples on the evolution of the plasma properties leading to the light emission patterns displayed in Fig. 2, a macroscopic electrical discharge model was developed. The cell discharge (including dielectrics, gas gap, and wood substrate) is modeled in two dimensions (2D) using COMSOL Multiphysics© software. Each domain along the two parallel surfaces is characterized by its electrical conductivity and relative dielectric permittivity. The approximation of quasi-static, in-plane current into Maxwell's equations is used ("emqvw" COMSOL module) to calculate electric potential and current density in the different domains. In the gas gap, this module is coupled to a discharge macroscopic model based on the equivalent circuit approach presented in [32]. This model does not consider the discharge as a space- and time-resolved distribution of individual species but rather by a total current giving rise to the I-V characteristic. It takes into account i) the Townsend discharge breakdown (exponential increase of the discharge current with the electric field) and ii) the formation of a positive column (and thus of a cathode

fall) during the current increase, which leads to a decrease of the electric field required to induce ionization. In this context, the discharge part of the model is based on two equations, one for the calculation of the discharge current density (Eq. 1) and one for the formation of the positive column (Eq. 2). More precisely, the discharge current density, $j_{discharge}$, is computed for different positions along the electrode surface (i.e. along the x -axis) and depends on the local electrical field between the gap (sign and absolute value of E_{gas}), the breakdown electric field, $E_{breakdown}$, and the ionization factor, α , related to the modification of the equivalent circuit due to the formation of the positive column (see ref. [32] for more details). At the beginning of the breakdown, the term $-k_3\alpha(x,t)$ in Eq. (1) is almost zero, thus the local electric field required for breakdown is $E_{breakdown}$. As the ionization level increases, the term $-k_3\alpha(x,t)$ also increases, which leads to a decrease of the electric field required to induce ionization in the positive column. The parameters k_1 , k_2 , k_3 , and k_4 in Eqs. (1) and (2) are fitting parameters to obtain a good correlation between the calculated and measured discharge currents. Coupling between the predictions of the COMSOL module and the discharge macroscopic model is made from the boundary condition at the frontier between the gas and the dielectric where the current density is set equal to the current density calculated from Eq. (1).

$$j_{discharge}(x,t) = \pm k_1 \exp\left\{k_2 \left[E_{gas}(x,t) - (E_{breakdown} - k_3\alpha(x,t)) \right]\right\} \quad (1)$$

$$\left| j_{discharge}(x,t) \right| = k_4 \frac{\partial \alpha(x,t)}{\partial t} + \alpha(x,t) \quad (2)$$

The crude 2D model described above was applied to wood substrates by simulating the observed spatial variation of the resistivity and relative dielectric permittivity of early and late wood sections using a simple sine function. As shown in Fig. 7, the I-V characteristics deduced from this simple simulation are in very good agreement with the measurements. It can succeedly reproduce both the time dependence and the absolute values of the discharge current.

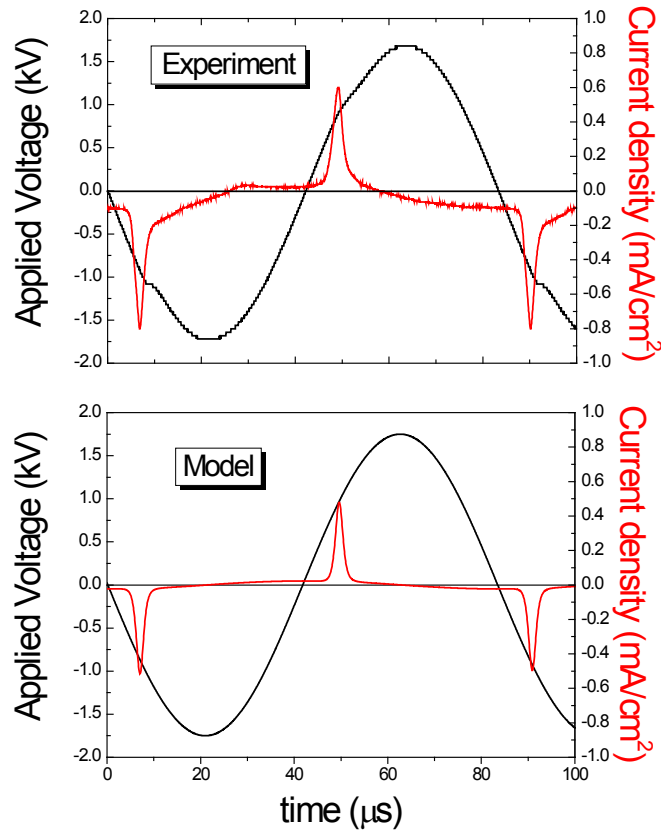


Figure 7 : Measured and simulated I-V characteristics for a pure He plasma in presence of a Douglas pine sample. Applied voltage: 3.5 kVpk-pk at 12 kHz.

The spatial distribution of the discharge current along the x -axis deduced from such model is presented in Fig. 8A for a modulation of ϵ_R following a simple sine function with the maxima (5.3 for late wood) and minima (2.4 for early wood) values determined above, at fixed resistivity $\rho = 6 \times 10^{11} \Omega\text{m}$. It can be seen that the local current density (related to the local electron density) exhibits a noticeable modulation (about $0.133 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) comparable to the emission patterns displayed in Figs. 2B-2C. On the other hand, no noticeable modulation (lower than $0.001 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) is observed for sinusoidal variation of the resistivity from $\rho = 8.5 \times 10^{11} \Omega\text{m}$ for late wood to $\rho = 4.7 \times 10^{11} \Omega\text{m}$ for early wood, at fixed relative dielectric permittivity $\epsilon_R = 3.9$ (see Fig. 8B). This indicates that local capacitance modulation plays a crucial role in the

discharge organization by lowering the local voltage applied to the gas and thus the local discharge current (related to the electron density).

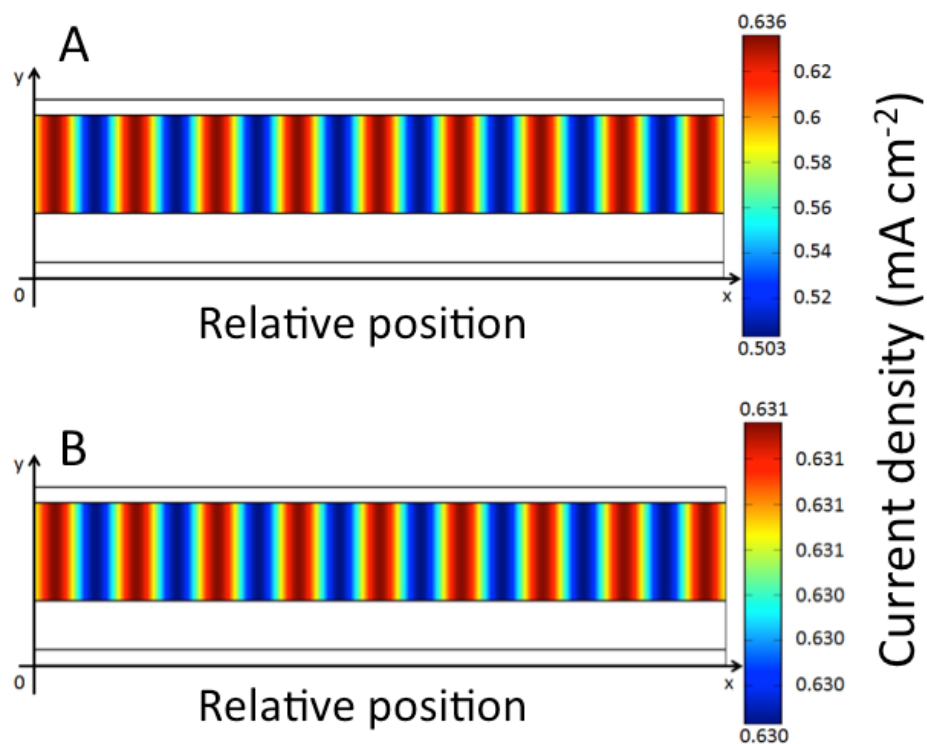


Figure 8 : Simulated distribution of the discharge current over a fictional substrate with : A) sine modulated relative permittivity (max 5.3 for late wood and min 2.4 for early wood) and B) sine modulated resistivity (max $8.5 \times 10^{11} \Omega\text{m}$ for late wood and min $4.7 \times 10^{11} \Omega\text{m}$ for early wood).

4. Conclusions

The spatial structure of atmospheric-pressure He discharges controlled by dielectric barriers was investigated in presence of complex wood substrates. It was found that the chemical and structural inhomogeneities of selected wood samples can produce spatially non-uniform light emission patterns even with homogeneous-like I-V characteristics. Optical emission spectroscopy analysis coupled to a collisional-radiative model further revealed that the average electron energy remained fairly constant over the entire discharge width, ruling out possible variation in the discharge mode (glow or Townsend) in the less luminous zones. Based on

measurements on the charge flow dynamics on early and late wood sections, combined with a simple electrical model of the discharge, organization phenomena were ascribed to a modulation of the relative dielectric permittivity of the sample which affects the localized voltage applied to the gas, and thus the local discharge current.

Aknowledgements

The authors would like to acknowledge financial supports from (i) the National Science and Engineering Research Council (NSERC) through the strategic project grant, (ii) the Agence Nationale de la Recherche (ANR) through the Programme Blanc international, (iii) the Commission Permanente de Coopération Franco-Québécoise (CPCFQ) through the Samuel de Champlain program, and (iv) the Région Midi-Pyrénées. O. Levasseur acknowledges NSERC, the Fonds de Recherche du Québec Nature et Technologies (FRQNT), and FPInnovations for the Industrial Innovation Scholarship.

References

1. Wagner, H.E., *et al.*, *The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment*. Vacuum, 2003. **71**(3): p. 417-436.
2. Kogelschatz, U., B. Eliasson, and W. Egli, *Dielectric-Barrier Discharges. Principle and Applications*. Le Journal de Physique IV, 1997. **07**(C4): p. C4-47-C4-66.
3. Fridman, A., A. Chirokov, and A. Gutsol, *Non-thermal atmospheric pressure discharges*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005. **38**(2): p. R1-R24.
4. Massines, F., *et al.*, *Atmospheric Pressure Low Temperature Direct Plasma Technology: Status and Challenges for Thin Film Deposition*. Plasma Processes and Polymers, 2012. **9**(11-12): p. 1041-1073.
5. Massines, F., *et al.*, *Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges*. The European Physical Journal Applied Physics, 2009. **47**(2): p. 22805.
6. Yang, Y., *et al.*, *Self-Organization and Migration of Dielectric Barrier Discharge Filaments in Argon Gas Flow*. IEEE Transactions on Plasma Science, 2011. **39**(11): p. 2060-2061.
7. Müller, I., *et al.*, *Self-organized Filaments in Dielectric Barrier Glow Discharges*. IEEE Transactions on Plasma Science, 1999. **27**(1): p. 20-21.
8. Shirafuji, T., *et al.*, *Observation of self-organized filaments in a dielectric barrier discharge of Ar gas*. Applied Physics Letters, 2003. **83**(12): p. 2309.
9. Stollenwerk, L., *Interaction of current filaments in a dielectric barrier discharge system*. Plasma Physics and Controlled Fusion, 2010. **52**(12): p. 124017.
10. Kogelschatz, U., *Collective phenomena in volume and surface barrier discharges*. Journal of Physics: Conference Series, 2010. **257**: p. 012015.
11. Radu, I., *et al.*, *Diagnostics of dielectric barrier discharges in noble gases : Atmospheric pressure glow and pseudoglow discharges and spatio-temporal patterns*. IEEE Transactions on Plasma Science, 2003. **31**(3): p. 411-421.
12. Kogelschatz, U., *Filamentary, Patterned and Diffuse Barrier Discharges*. IEEE Transactions on Plasma Science, 2002. **30**(4): p. 1400-1408.

13. Bernecker, B., *et al.*, *Hexagonal and honeycomb structures in Dielectric Barrier Discharges*. The European Physical Journal Applied Physics, 2009. **47**(2): p. 22808.
14. Dong, L., *et al.*, *Square pattern formation in a gas discharge system*. Thin Solid Films, 2003. **435**: p. 120-123.
15. Dong, L., *et al.*, *Honeycomb hexagon pattern in dielectric barrier discharge*. Physical Review E, 2007. **76**(4).
16. Dong, L., *et al.*, *Observation of spiral pattern and spiral defect chaos in dielectric barrier discharge in argon/air at atmospheric pressure*. Physical Review E, 2005. **72**(4).
17. Gurevich, E., *et al.*, *Concentric-Ring Patterns in a Dielectric Barrier Discharge System*. Physical Review Letters, 2003. **91**(15).
18. Bernecker, B., T. Callegari, and J.P. Boeuf, *Evidence of a new form of self-organization in DBD Plasmas: the quincunx structure*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2011. **44**(26): p. 262002.
19. Chirokov, A., *et al.*, *Self-organization of Microdischarges in Dielectric Barrier Discharge plasma*. IEEE Transactions on Plasma Science, 2005. **33**(2): p. 300-301.
20. Purwins, H.G., *Self-Organized Patterns in Planar Low-Temperature AC Gas Discharge*. IEEE Transactions on Plasma Science, 2011. **39**(11): p. 2112-2113.
21. Brauer, I., *et al.*, *Simulations of self-organized filaments in a dielectric barrier glow discharge plasma*. Journal of Applied Physics, 1999. **85**(11): p. 7569.
22. Stollenwerk, L., *et al.*, *Measurement and 3D Simulation of Self-Organized Filaments in a Barrier Discharge*. Physical Review Letters, 2006. **96**(25).
23. Duan, X., F. He, and J. Ouyang, *Uniformity of a dielectric barrier glow discharge: experiments and two-dimensional modeling*. Plasma Sources Science and Technology, 2012. **21**(1): p. 015008.
24. Levasseur, O., *et al.*, *Deposition of Hydrophobic Functional Groups on Wood Surfaces Using Atmospheric-Pressure Dielectric Barrier Discharge in Helium-Hexamethyldisiloxane Gas Mixtures*. Plasma Processes and Polymers, 2012. **9**(11-12): p. 1168-1175.
25. Levasseur, O., *et al.*, *Role of substrate outgassing on the formation dynamics of either hydrophilic or hydrophobic wood surfaces in atmospheric-pressure, organosilicon plasmas*. Surface and Coatings Technology, 2013. **234**: p. 42-47.

26. Denes, A.R., *et al.*, *Hexamethyldisiloxane-plasma coating of wood surfaces for creating water repellent characteristics*. *Holzforschung*, 1999. **53**: p. 318-326.
27. Asandulesa, M., I. Topala, and N. Dumitrascu, *Effect of helium DBD plasma treatment on the surface of wood samples*. *Holzforschung*, 2010. **64**(2).
28. Levasseur, O., *et al.*, *Organization of dielectric barrier discharges in the presence of structurally-inhomogeneous wood substrates*. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2014. **42**: p. 2366-2367.
29. Massines, F., *et al.*, *Physics and chemistry in a glow dielectric barrier discharge at atmospheric pressure : diagnostics and modelling*. *Surface and Coatings Technology*, 2003. **174-175**: p. 8-14.
30. Gangwar, R.K., *et al.*, *Spectroscopic diagnostic of atmospheric-pressure He dielectric barrier discharges applied to the functionalization of wood surfaces*. in *31st ICPIG*. 2013. Granada, Spain.
31. Llovera, P. and P. Molinié, *New Methodology for Surface Potential Decay Measurements : Application to Study Charge Injection Dynamics on Polypropylene Films*. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2004. **11**(6): p. 1049-1056.
32. Enache, I., *et al.*, *Electrical model of the atmospheric pressure glow discharge (APGD) in helium*. *The European Physical Journal Applied Physics*, 2006. **33**(1): p. 15-21.

3.5. Conclusion

Ce chapitre a permis, d'une part, de jeter les bases nécessaires à l'étude de l'impact du bois sur la physique régissant les DBD et, d'autre part, d'établir un point de référence pour les dépôts réalisés ultérieurement à partir de ces plasmas. Les propriétés fondamentales d'une DBD d'hélium pur ont été étudiées par des mesures électriques du courant et de la tension, des mesures de spectroscopie optique d'émission ainsi que par le développement d'un modèle collisionnel-radiatif (CR). Celui-ci prédit les densités de population des niveaux $n = 3$ de l'hélium excités par impact électronique soit sur le niveau fondamental, soit sur les niveaux métastables de l'hélium en tenant compte des processus de transfert d'excitation, de désexcitation radiative et de désexcitation collisionnelle. La corrélation entre les prédictions du modèle CR et les mesures de spectroscopie nous a alors permis de déterminer la température des électrons de la décharge, T_e . Par des mesures résolues temporellement, nous avons montré que cette valeur est relativement élevée au moment de l'amorçage de la décharge (1,2 eV) et décroît autour de 0,15 eV au maximum du pic de courant. Ce comportement est relié à la cinétique de création des métastables d'hélium pendant le cycle de la décharge.

Le bois étant un substrat plutôt atypique dans le domaine de la physique des plasmas, ceci nous a menés à analyser certaines de ses propriétés en lien avec leur effet direct sur la physique des DBD. Nous avons mis en évidence l'introduction non négligeable d'impuretés dans le plasma par l'ajout d'un échantillon non dégazé sur l'électrode inférieure. À l'aide du modèle CR développé, nous avons montré que ces traces de gaz contaminants ont pour effet de faire augmenter la température des électrons de 0,15 eV (mesure sans effet de dégazage) à 0,27 eV. Cette variation résulte d'une désexcitation collisionnelle des métastables d'hélium, responsables de la majeure partie de l'excitation par étapes à partir du niveau fondamental de l'hélium. Il s'en suit donc une augmentation de la contribution de l'excitation directe et donc de T_e pour compenser ces pertes. La corrélation de ces résultats avec les valeurs de T_e déterminées pour des plasmas d'hélium en présence de traces contrôlées d'oxygène, d'azote et d'air nous a ensuite permis d'estimer la quantité d'impuretés introduites par la présence de bois non dégazé.

La porosité ne constitue toutefois qu'un seul des aspects distinctifs du bois et suite à l'analyse morphologique de couches minces de sapin Douglas, nous avons analysé l'impact de la variation structurelle de cette espèce relativement à celle de l'érable à sucre. Ceci nous a permis de mettre en évidence le phénomène de localisation du plasma sur les zones de bois d'été du sapin Douglas. Une analyse plus approfondie des caractéristiques courant-tension du plasma ainsi que de son émission optique a révélé que cette organisation de la décharge n'en modifie pas le régime opératoire homogène, ni la distribution spatiale de T_e . À partir d'un simple modèle électrique de la décharge combiné à des mesures de décroissance de potentiel de surface des bois d'été et de printemps, nous avons associé la localisation du plasma à la variation spatiale de densité des cellules du bois et donc de la permittivité diélectrique relative entre chacune des zones. Ceci modifie la tension appliquée localement au gaz et donc les valeurs de courants locaux selon les zones de bois d'été et de printemps.

Chapitre IV – Revêtements fonctionnels déposés sur bois par plasmas à la pression atmosphérique

4.1. Introduction

Suite à l'étude exhaustive des DBD en présence de substrats de bois présentée au chapitre précédent, nous sommes maintenant en mesure d'intégrer ces connaissances à l'étude de la dynamique de dépôts de revêtements fonctionnels sur ces substrats. Ce chapitre a pour objectif d'étudier, dans un premier temps, le dépôt de revêtements hydrophobes par plasmas He/HMDSO à la pression atmosphérique. Une attention particulière est portée sur l'analyse des propriétés physico-chimique des couches déposées par des mesures de mouillabilité, de spectroscopie FTIR et de spectrométrie XPS. Dans un second temps, des dépôts similaires sont réalisés à partir du même système opérant cette fois en azote et réalisés sur des échantillons de bois non dégazés afin d'examiner le rôle du dégazage sur les propriétés des couches minces. Finalement, nous présenterons des résultats préliminaires de mesures de propriétés optiques et d'adhésion de ces couches minces, ainsi que l'étude microscopique de l'interaction entre le plasma et des échantillons de bois microtomés.

4.2. Article 4 : Revêtements hydrophobes sur bois déposés par plasma à la pression atmosphérique

Les résultats sont présentés ci-dessous sous la forme d'un article intitulé : « ***Deposition of hydrophobic functional groups on wood surfaces using atmospheric-pressure dielectric barrier discharge in Helium-Hexamethylsiloxane gas mixtures*** » par O. Levasseur, L. Stafford, N. Gherardi, N. Naudé, V. Blanchard, P. Blanchet, B. Riedl et A. Sarkissian, publié dans un numéro spécial sur les plasmas froids à la pression atmosphérique dans Plasma Processes and Polymers (O. Levasseur, *et al.*, Plasma Processes and Polymers, **9**, 1168-1175, 2012).

Deposition of hydrophobic functional groups on wood surfaces using atmospheric-pressure dielectric barrier discharge in Helium-Hexamethyldisiloxane gas mixtures

O. Levasseur and L. Stafford

Département de Physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada

N. Gherardi and N. Naudé

Université de Toulouse, UPS, INPT, LAPLACE and CNRS, Toulouse, France

V. Blanchard and P. Blanchet

FPInnovations – Division des Produits du Bois, Québec, Québec, Canada

B. Riedl

Centre de Recherche sur le Bois, Université Laval, Québec, Québec, Canada

A. Sarkissian

Plasmionique, Varennes, Québec, Canada

Abstract

This work examines the functionalization of sugar maple (*Acer saccharum*) and black spruce (*Picea mariana*) wood surfaces using an atmospheric-pressure dielectric barrier discharge in He and He/HMDSO (hexamethyldisiloxane) gas mixtures. Wood samples were placed on one of the electrodes and the plasma was sustained by applying a 3.5 kV peak-to-peak voltage at 12 kHz. Analysis of the discharge stability through current-voltage (I-V) characteristics revealed a filamentary behaviour, in sharp contrast with the homogeneous He discharge obtained with a glass sample. Optical emission spectroscopy performed near the wood vicinity revealed strong N₂ and N₂⁺ emissions, suggesting that wood outgassing plays an important role in the evolution of the discharge regime. Analysis of the surface wettability through water contact angle (WCA) measurements indicated that freshly-sanded wood samples treated in He/HMDSO plasmas became more hydrophobic with WCAs in the 120 -140° range depending on treatment time and wood species. Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) spectroscopy measurements on samples exposed to He/HMDSO plasmas revealed the

deposition of hydrophobic $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-O-Si}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, and $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ functional groups as well as an increase of the CH-to-OH band intensity ratio. For relatively thick coatings, the WCA following natural aging under uncontrolled conditions remained constant at $132 \pm 3^\circ$ which highlights the stability of the plasma-deposited thin films, a very promising result for structural and decorative outdoor applications.

Introduction

In several countries around the world, wood is considered a fine, strong material, but one that requires regular and meticulous maintenance, a characteristic that makes it less desirable when marketed for exterior applications compared to petrochemical or cement-based materials. Being naturally hydrophilic, modification of this complex biopolymer mainly arises from its interaction with water, which considerably affects its rate of biological and photochemical degradation during natural weathering. Over the years, important research efforts have been devoted to the development of protective treatments to prevent near-surface degradation of wood without modifying its distinctive, physical appearance or strength. The most widely used treatments to increase the mould and decay resistance of wood are based on chemical impregnation [1, 2]. The major problem of these methods is that they all implied highly toxic or corrosive chemicals such as chromate copper arsenate, chromium trioxide, and creosote. An alternative solution is heat treatment, which also yields more resistant wood [3]. Although not using chemicals, this method usually produces important color change and significant decrease of the wood bending strength [4]. A wide variety of liquid coatings have also been proposed, including some modified with nanoparticle additives to enhance the resistance of wood to UV irradiation and biological attacks [5]. However, these coatings are usually characterized by poor adhesion on wood surfaces and limited durability due to wood photodegradation under the protective film.

With the objective of finding alternative methods that could provide surface coatings with physical and mechanical properties tailored to meet the specific needs of the wood industry, while complying with all environmental and safety issues, there has been an increasing interest in the use of plasmas for the functionalization of wood surfaces. Most studies reported in literature used low-pressure plasmas to achieve water-repellent or gas-permeable wood surfaces or to improve their adhesion, friction and biocompatibility properties [6-12]. One major downside of such plasmas is their low-pressure operation which limits their application to batch-type processes rather than massive, in-line production. Inspired by the recent advancements in the development and optimization of cold, atmospheric-pressure plasmas, some authors have also examined the modification of wood surfaces using dielectric barrier discharges (DBD). The advantages of such plasmas are numerous and address major concerns

of the wood industry: atmospheric-pressure operation, high throughputs, eco-friendly, and large flexibility. For example, Rehn and Viöl [13] observed a drastic increase of the water repellence of pine wood following its exposure to a DBD in Ar using methane or acetylene as the growth precursors. Water contact angles in the 150° range along with water uptake time $>2 \times 10^4$ s were reported. Following the work of A.R. Denes *et al.* [14] and S. Zanini *et al.* [15] in low-pressure plasmas, this study examines the plasma-enhanced chemical vapour deposition of functional coatings on sugar maple (*acer saccharum* Marsh.) and black spruce (*picea mariana* Mill.) wood samples using a DBD at atmospheric pressure in He/HMDSO (hexamethyldisiloxane) gas mixtures.

2. Experimental details

2.1. Description of the plasma source

A schematic of the atmospheric-pressure plasma controlled by dielectric barrier is presented in Fig. 1. The discharge is sustained between two 25×55 mm metallic electrodes with two 0.635 mm thick, 70×115 mm alumina sheets to prevent arcing. The bottom electrode is used as the sample holder.

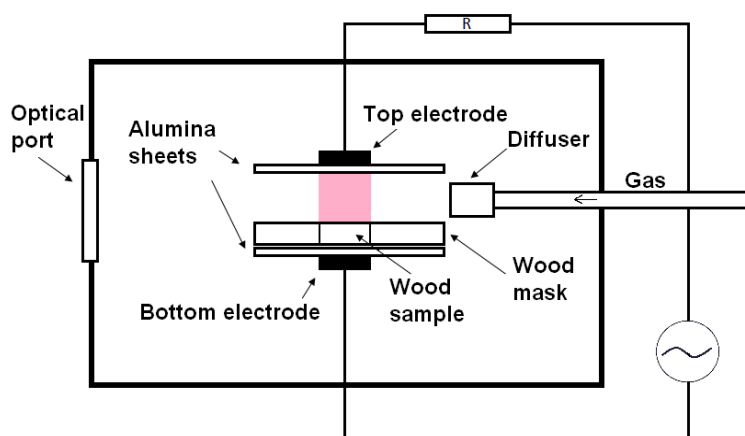


Figure 1: Schematic of the atmospheric-pressure dielectric barrier discharge used for the growth of functional coatings on wood surfaces.

In this study, sugar maple (*acer saccharum* Marsh.) and black spruce (*picea mariana* Mill.) were used. All samples were cut from the same board and sanded with 120 grit paper

before each treatment. Wood samples being 20×20 mm in size (i.e. smaller than the electrode area), a mask made of the same wood specie was used to cover the whole sample holder area (70×115 mm). The thickness of the wood sample and wood mask was 3 mm. The discharge gap between the wood topmost surface and the top electrode was set to 4 mm. The system also includes a gas inlet line located near the end of the electrodes and composed of several independent channels allowing the creation of plasmas with various carrier and precursor gases. All experiments performed in this work were realized using He as the carrier gas and HMDSO as the thin film precursor. This precursor being liquid at room temperature, a vapour source controller (Bronkhorst) is used to deliver the flow of HMDSO. The flow rate of the carrier and precursor gases is controlled using mass flow meters. The mass flow rate of He was set to 4.35 SLPM (standard litres per minute) while the HMDSO concentrations was varied between 0 and 100 ppm. As shown in Fig. 1, the plasma is created in a sealed iron chamber, allowing operation under controlled, atmospheric-pressure conditions. Mechanical pumps allow the creation of a primary vacuum before processing the wood samples.

The electrical circuit used to power the plasma consists of several elements. The first one is an Agilent 33120A function generator which provides the reference signal. This signal is then applied to the input of a linear power amplifier (Crest Audio model 8001) designed to operate in the 20 Hz – 20 kHz frequency range. This amplifier can deliver up to 2800 VA for a maximum voltage of ~180 V. A protection resistor of 4 Ω is inserted at the amplifier output in series with the primary of a step-up transformer (600VA, 60 V / 9 kV, Montoux). This transformer was conceived to be used at frequencies between 1 and 20 kHz. The discharge cell is connected to the transformer's secondary in series with a 50 Ω resistor to measure the discharge current. For the He discharge investigated here, the electrical stimulation was sinusoidal with a frequency of 12 kHz and a peak-to-peak voltage of 3.5 kV.

2.2. Electrical characterization and optical emission spectroscopy

The plasma was characterized through current-voltage (I-V) and optical emission spectroscopy (OES) analysis. The discharge regime was studied by measuring V_a , the voltage applied to the gas, and I_m , the current flowing through the discharge cell. V_a was measured using a Tektronix P6015 high voltage probe, while I_m was deduced from voltage measurements across the 50 Ω resistance placed in series with the discharge cell. These signals were displayed on a Tektronix TDS2014 digital oscilloscope with 100 MHz bandwidth. For OES measurements, an optical fibre was installed on the back of the reactor with the tip pointing towards the interelectrode gap (see Fig. 1). Plasma emission was analyzed using a PI-Acton spectrometer equipped with a 550 mm focal length monochromator and a Pixis 256E charged-coupled device camera. Emission spectra were taken between 300 and 900 nm with a 300 lines/mm grating. The entrance slit of the spectrometer was set to 50 μm , yielding a spectral resolution of about 1.2 nm. As we were only interested in the overall evolution of the plasma emission, the spectra were not corrected by the spectral response of the monochromator and detector.

2.3. Surface characterization

Following plasma exposure, the wettability with water of each sample was characterized by measuring the sessile contact angle, θ , with a Digidrop GBX apparatus. Unless mentioned otherwise, θ values were determined with water drops of 3 μl in volume, one second after contact with the wood sample. Because of the strongly inhomogeneous nature of wood in terms of chemical composition and nanostructure, at least 10 measurements on different parts of the surface were performed to obtain reliable θ values with minimal standard deviations. As underlined by Strobel and Lyons [16] and by Di Mundo and Palumbo [17], measurements in such “static” mode, i.e. by simply placing a drop of liquid on the surface, tend to miss a large part of the available information. Indeed, on non-ideal surfaces such as plasma-modified polymers, measuring both advancing and receding contact angles generally provides a more complete picture of the surface wettability: the advancing contact angle is more sensitive to the low-energy components while the receding contact angle is most sensitive to the high-energy ones. In the present work, however, contact angle measurements were only used to examine

whether significant deposition of hydrophobic groups on the wood surface following plasma exposure occurs and this aspect can readily be obtained through “static” measurements.

A profilometer (KLA-Tencor Alpha-Step IQ Surface Profiler) was used to estimate the thickness of the coatings after exposure to He/HMDSO plasmas. Wood surfaces being too irregular to obtain reliable thicknesses of plasma-deposited layers, measurements were performed on a thick glass plate subjected to the same operating conditions. Analysis of the surface chemistry of raw and plasma-treated wood samples was done by Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) spectroscopy in the 700 to 4000 cm^{-1} wavenumber range using a Perkin Elmer (Spectrum 400) apparatus. Each spectrum displayed in this work represents the average of twelve-scans. As will be shown below, giving the highly complex structure of wood with both macro- and micromolecular components, the spectra contain a very large number of absorption bands. In order to better discriminate those resulting from wood components versus those due to the coating, ATR-FTIR measurements were also performed on alumina (Al_2O_3) samples exposed to the sample plasma conditions. Since our ATR-FTIR studies only provide qualitative data, the chemical composition of selected wood substrates was also investigated by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) using a K-Alpha system from Thermo Scientific. The X-ray source was an Al $K\alpha$ at 1486.6 eV and the pass energy for the general spectrum was 130 eV with 1 eV steps. In the case of elementary spectra, a pass energy of 60 eV with 0.1 eV steps were used.

3. Results and discussion

3.1. Plasma characterization in the presence of wood samples

Figure 2 shows the V_a vs. I_m curves obtained for a pure He plasma with either a glass or a sugar maple sample placed on the bottom electrode. Typically, when the applied voltage to the gas, V_g (V_g is not equal and not necessarily in phase with the applied voltage V_a since considerable potential drop and phase shift occurs across the wood sample and both electrodes [18]), is greater than that required for gas breakdown, one or more current peaks of short duration appear. For a glass substrate in pure He (Fig. 2a), the electrical measurements indicate one dominant current peak per half-cycle with a constant duration of about 8 μs . As described

in [19], such behaviour is characteristic of a homogeneous or diffuse-like discharge. On the other hand, with the sugar maple sample (Fig. 2b), several narrow, current peaks appeared. In addition, their position and full width at half maximum varied from one cycle to the other; a result generally ascribed to a filamentary discharge. Moreover, the maximum intensity of the current peaks decreased from ~ 40 mA for a glass sample to ~ 10 mA for a wood substrate. Similar results were observed with black spruce samples (not shown), suggesting that the regime change is independent from the wood specie placed on the bottom electrode. The addition of 100 ppm of HMDSO in the homogeneous He discharge with a glass sample (Fig. 2c) showed the onset of a filamentary regime and a significant decrease of the discharge current. This effect is even more pronounced in the presence of a wood substrate (Fig. 2d). Hence, adding a wood substrate or a significant amount of the HMDSO precursor seems to have a similar effect on the plasma in the sense that they both yield to a transition in the discharge regime from homogeneous to filamentary.

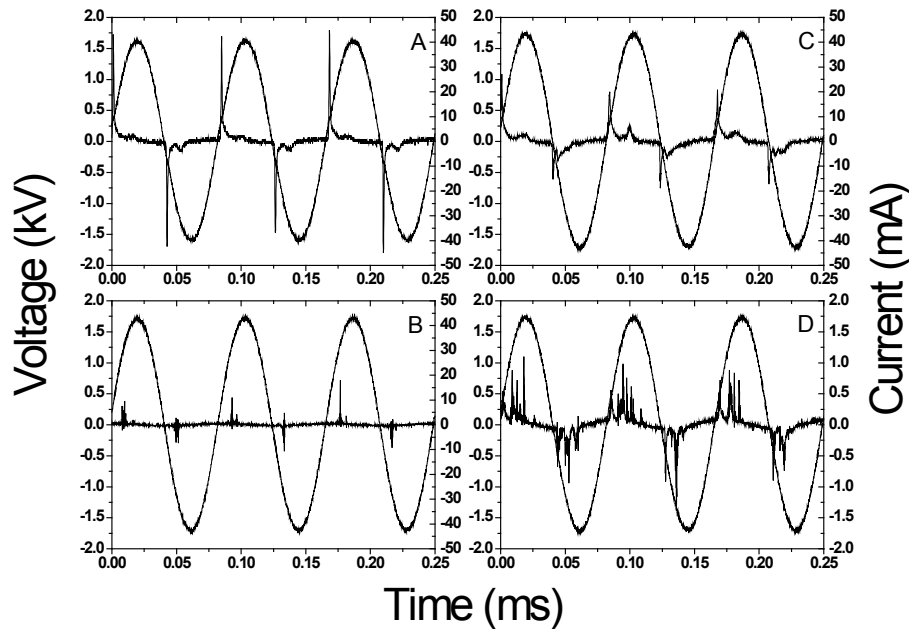


Figure 2: Current–voltage characteristics from (A) He discharge with a glass substrate, (B) He discharge with a non-degassed sugar maple sample, (C) He discharge with 100ppm of MDSO and a glass substrate and (D) He discharge with 100 ppm of HMDSO and a non-degassed sugar maple sample. Operating frequency and peak-to-peak voltage are the same for both materials and for both He and He/HMDSO plasmas.

It is worth mentioning that obtaining a homogeneous discharge in the presence of wood samples could be possible through a judicious choice of the operating conditions, such as the interelectrode spacing, the gas flow, or the excitation frequency. For example, in the experimental conditions examined by Asandulesa *et al.*[20], the discharge current decreased by a factor of 4 following the introduction of oak wood (*Quercus robur* L) in the He plasma, but no change in the operating mode of the DBD was observed. In this work, we did not attempt to optimize the discharge regime such that all treatments were performed in filamentary He and He/HMDSO plasmas.

In order to gain insights into the effects of wood on the discharge properties, optical emission spectroscopy was performed near the surface vicinity. Time-integrated plasma emission is shown in Fig. 3 for a nominally pure He plasma and a non-outgassed sugar maple sample.

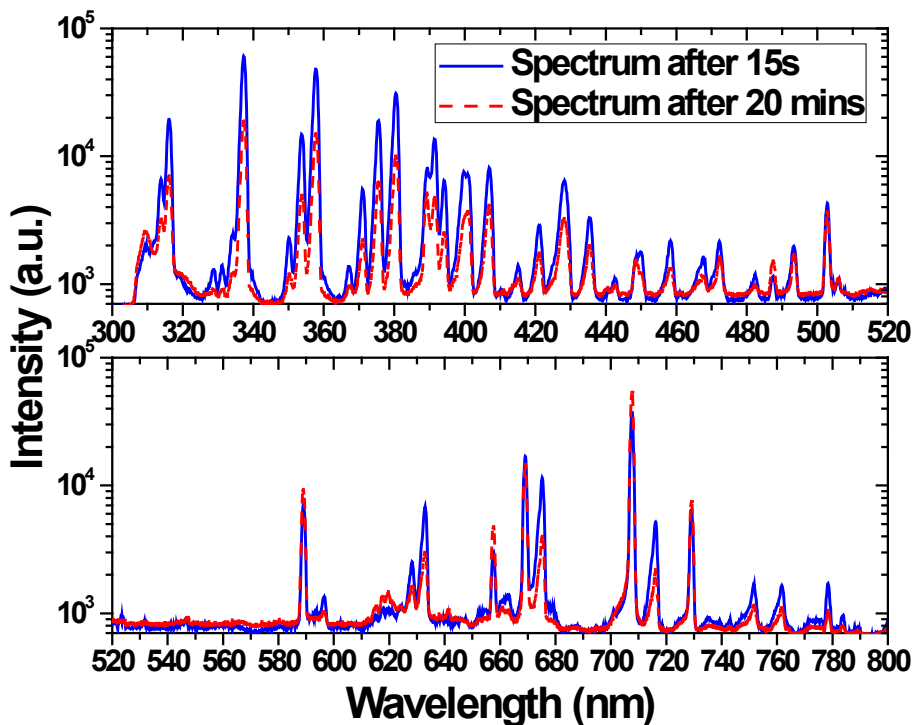


Figure 3: Time-integrated plasma emission from a He plasma with a non-degassed sugar maple substrate as a function of plasma exposure time. The operating conditions are the same than in Fig. 2.

In addition to the expected spectral lines of He in the visible and near-infrared range, important emission from the second positive system (SPS) of N₂ and the first negative system (FNS) of N₂⁺ can also be seen in the UV region. Emissions from N₂ and N₂⁺ are routinely observed in atmospheric-pressure, He plasmas [21]. However, this effect is even more present in our case since wood is an extremely porous material and can therefore retain a large amount of gas, which is likely to outgas following plasma exposure. As the wood treatment time increases, i.e. as wood outgassing evolves, Fig. 3 shows that the intensity of the N₂ and N₂⁺ bands strongly decreases while that of He increases. For example, the intensity of the He line at 706.5 nm increases by a factor of 1.4 while the intensity of the N₂ band head at 337nm decreased by a factor of 3.2 between 15 s and 20 minutes. For black spruce, the same behaviour was achieved after only 12 minutes (not shown); a result that can probably be attributed to a faster outgassing due to the more porous structure of black spruce vs. sugar maple. Nonetheless, nitrogen bands remained observable even after long treatment times since wood outgassing is very slow and because these features are always more or less observable in such plasmas [21]. To circumvent possible roles of substrate outgassing on the evolution of the plasma-deposited coatings, the plasma chamber was pumped down to ~50 mTorr before each experiment.

3.2. *Wettability with water after treatment in He/HMDSO plasmas*

Figure 4 shows the WCA values for sugar maple samples treated for 4 minutes in He and He/HMDSO (100 ppm) plasmas. The data were recorded as a function of time following the contact of the water droplet with the wood surface. Contact angles for raw and freshly-sanded sugar maple samples are also shown for comparison. Sanding of the wood samples increased the wettability, with the WCA decreasing by about a factor of 2 with respect to raw substrates. Both samples showed a similar decrease of the contact angle with time; a result that can be ascribed to water uptake and water spreading. After treatment in pure He for 4 minutes, the surface became even more hydrophilic than the freshly-sanded sample. In addition, the WCA seemed to remain more stable with time, at least over the range of times investigated. This increase in wettability following a He-DBD treatment is in good agreement with the data reported in literature [20, 22] and can probably be attributed to the removal of the weak boundary layer and hydrophobic wood extractives from the surface as a result of ion

bombardment and energy transfer reactions from He metastable atoms. In such conditions, it was reported in [23] that the plasma is playing a role comparable to surface sanding. As discussed in [24], He metastable atoms can also be involved in the gas-phase dissociation of impurities such as H₂O and O₂, producing O and OH radicals that can be grafted on the surface and thus lead to an improved wettability.

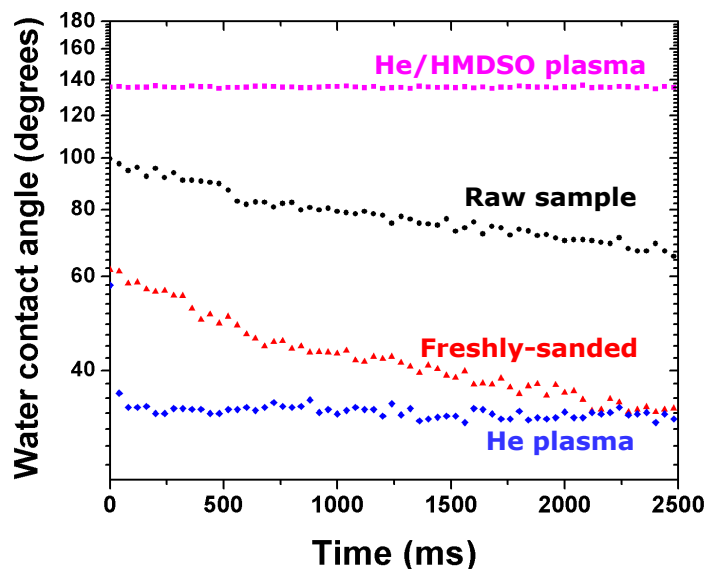


Figure 4: Dynamics of the wetting process on sugar maple wood samples exposed to He and He/HMDSO (100 ppm) plasmas for 4 minutes. WCAs from raw and freshly-sanded sugar maple samples are also shown for comparison.

On the other hand, the addition of the HMDSO precursor to the He plasma increased significantly the WCA up to the 140° range. In addition, the values remained much more stable with time. Table I shows the WCA values obtained after plasma treatments of sugar maple and black spruce as a function of the HMDSO concentration and treatment times, t . Similar WCAs were obtained in plasmas with 20 ppm and 100 ppm of HMDSO. Since the WCA is highly sensitive to the chemical nature and structure of the topmost surface, this indicates that both surfaces were comparable, although thicker coatings are expected at 100 ppm versus 20 ppm [25]. At lower treatment time, the WCA decreased slightly, with θ going from 137° for $t = 4$

minutes to 122° for $t = 15$ s. Similar values were obtained on black spruce, with WCA in the $130 \pm 5^\circ$ range.

As mentioned above, the deposition rate of the coating with hydrophobic functional groups on wood was estimated by measuring the film thickness following deposition on smooth, glass samples. As expected, the deposition rate increased with the HMDSO concentration. We obtained 20 nm min^{-1} for 20 ppm of HMDSO and $\sim 50 \text{ nm min}^{-1}$ for 100 ppm. Thus, for $t = 4$ minutes, with 100 ppm of HMDSO in the He plasma, one can roughly estimate a coating thickness of about 200 nm. This value is much lower than the wood intrinsic surface roughness which is expected to be of the orders of μm or more. The results displayed in Fig. 4 and Table I thus indicate, as expected, that even thin coatings can produce high WCA values on rough samples such as wood.

Table 1: Influence of the operating conditions on the WCA of sugar maple and black spruce wood surfaces. Measurements were performed immediately after the plasma treatment.

Sample	Gas mixture	Treatment time	Contact angle	Standard deviation
sugar maple	He-HMDSO (20ppm)	4 minutes	136.5°	4.9°
black spruce	He-HMDSO (20ppm)	4 minutes	136.0°	4.4°
sugar maple	He-HMDSO (100ppm)	15 seconds	121.8°	7.4°
sugar maple	He-HMDSO (100ppm)	30 seconds	134.7°	3.2°
sugar maple	He-HMDSO (100ppm)	4 minutes	133.0°	3.2°
black spruce	He-HMDSO (100ppm)	4 minutes	131.3°	5.8°

In order to examine the characteristics of the coatings obtained after treatment in He/HMDSO plasmas following natural aging, the wood samples were put aside under uncontrolled conditions and the WCA were measured at different times after the plasma treatment for a period of 8 months. The results are shown in Fig. 5 for sugar maple samples treated for various times ranging from 15 s to 4 mins in a He plasma with 100 ppm of HMDSO. For $t = 4$ mins, WCA values remained constant for up to eight months after the treatment, showing an excellent dimensional stability of the plasma-deposited coating. However, shorter treatment times resulted in a decaying behaviour of the WCA over time. For example, for $t = 30$ s, θ decreased by almost 30° after four months of natural aging. For $t = 15$ s, the decrease was even more drastic, with θ decreasing from 130° to 75° in only 30 days. Afterward, WCA seemed to stabilize around 75° , which is close to the value before sanding.

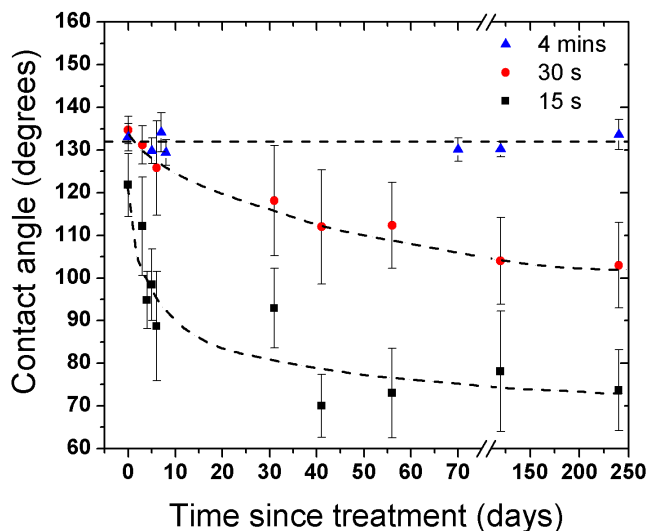


Figure 5: Evolution of the WCA following natural aging under uncontrolled conditions of sugar maple samples treated for 15 s, 30 s and 4 mins in a He/HMDSO (100 ppm) plasma.

Since the optimal dimensional stability of the wood coating is achieved after a treatment > 1 minute, this suggests that a minimal coating thickness is required for the contact angles to be maintained over long aging periods. Based on our estimated values of the deposition rate described above, this minimal thickness is about 50 nm. However, as mentioned above, the use

of thicker coatings might be necessary to improve the wear resistance under more drastic aging conditions, such as those relevant for outdoor applications where intensive rain combined with UV irradiation and biological attacks are likely to play a very important role. As a comparison, for the hydrophobic coatings on wood reported in [14] and obtained in reduced-pressure HMDSO plasmas, the WCA were also in the 130° range, but a slight decrease of θ was observed after 4 months of natural aging. This suggests that the coating thickness in [14] was below the one obtained in this study for $t = 4$ mins.

3.3. Surface analysis

Figure 6A shows the ATR-FTIR spectra as a function of treatment time for sugar maple samples exposed to an He plasma with 100 ppm of HMDSO. The ATR-FTIR spectrum for an untreated sample is also shown for comparison.

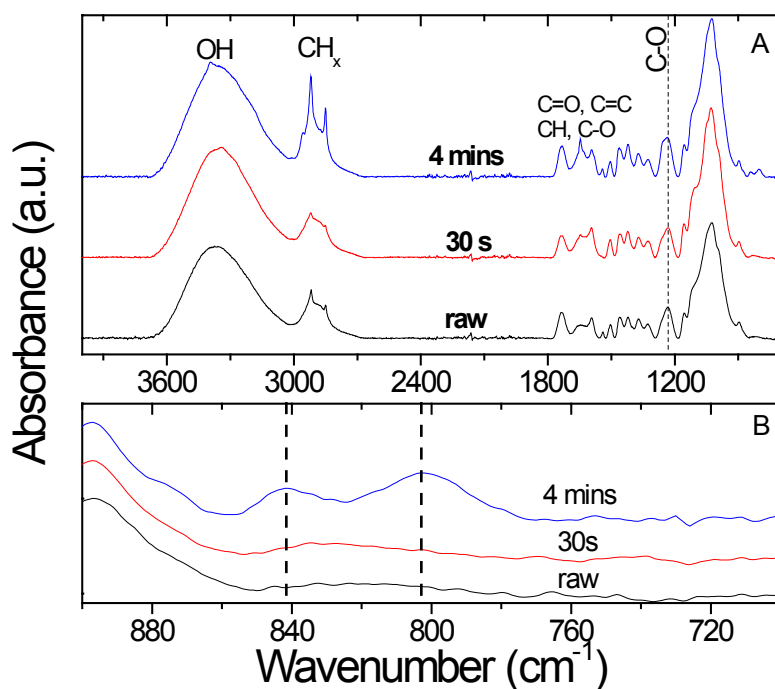


Figure 6: (A) Influence of the plasma exposure time on the ATR-FTIR spectra (after baseline subtraction) from sugar maple samples exposed to He/HMDSO (100ppm) plasmas. The spectrum of untreated sugar maple is also shown for comparison. (B) Comparison of the ATR-FTIR spectra of He/HMDSO (100 ppm) plasma-treated sugar maple as a function of treatment time.

The main visible bands from untreated wood are the O-H stretching mode located in the 3400 cm^{-1} region and the numerous bands from 1800 cm^{-1} to 900 cm^{-1} that are mostly due to C-O, C=C, C-H and C=O links from wood's macromolecular constituents: cellulose, hemicelluloses, and lignin [26, 27]. The spectra for $t = 30\text{ s}$ was very similar to the raw spectrum which is consistent with the very low thickness of the plasma-deposited layer for $t = 30\text{ s}$. At longer treatment times, there was an important increase in the signals of hydrophobic CH_2 and CH_3 functional groups in the 2900 cm^{-1} region. In addition, the CH-to-OH band intensity ratio increased significantly, going from ~ 0.3 before plasma treatment to about 1 after the growth of the superhydrophobic layer. Furthermore, Fig. 6B shows the apparition of $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ and $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ bands around 845 and 800 cm^{-1} , respectively.

Figure 7 compares the ATR-FTIR spectra from alumina and sugar maple samples after treatment for 4 minutes in He/HMDSO (100 ppm) plasma. ATR-FTIR spectra from untreated alumina and sugar maple are also shown for comparison. In contrast to wood substrates, no bands were visible on raw alumina spectra between 1800 and 900 cm^{-1} . The two new bands on the treated Al_2O_3 substrate can thus only be ascribed to the plasma-deposited layer. The first band at 1260 cm^{-1} results from the Si-C stretching in $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ and thus explains the small broadening of the 1235 cm^{-1} band observed on wood samples exposed to the same operating conditions. For alumina samples, the second band at 1025 cm^{-1} was rather large and is likely due to Si-O-Si stretching as well as Si-O-C stretching.

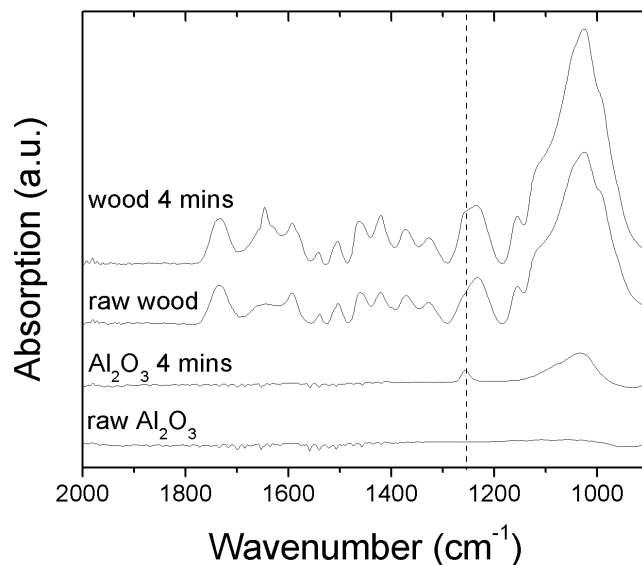


Figure 7: Comparison of the ATR-FTIR spectra (after baseline subtraction) from alumina and sugar maple wood samples exposed to He/HMDSO (100 ppm) plasmas for 4 minutes. The ATR-FTIR spectra from untreated samples are also shown for comparison.

It is worth mentioning that in He/HMDSO plasmas in the presence of wood samples, given the low discharge currents and the low duration of the discharge per cycle due to the filamentary behaviour, the degrees of fragmentation of the HMDSO precursor by collisions with either electrons or He metastable particles are probably much lower than those that can be obtained under continuous, high-charge density plasmas [28, 29]. Thus, in the experimental conditions investigated in this study, one would expect a less important deposition of smaller fragments such as SiCH_3 and CH_x than larger fragments such as $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-O}(\text{SiCH}_3)_2$, and $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, and $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$. This is consistent with the results of our ATR-FTIR analysis displayed in Figs. 6 and 7.

The chemical composition of the plasma-deposited layers was also analyzed through XPS analysis. The atomic concentration of Al, Si, C, and O atoms obtained from the survey spectra are shown in Table II for both alumina and sugar maple samples.

Table 2: Atomic composition (in %) of alumina and sugar maple samples before and after treatment in He-HMDSO (100 ppm) plasmas

Element	Alumina Untreated	Alumina Treated	Sugar maple Untreated	Sugar maple Treated
Al	23.7 %	--	--	--
O	41.3 %	18.6	20.6	22.8
C	31.6 %	49.8	77.3	49.7
Si	--	26.0	--	27.0
Impurities	3.3 %	5.6	2.1	0.5

Before plasma treatment, the Al-to-O atomic composition ratio on alumina samples was 0.58, which is close to the value expected for nominally pure alumina (~ 0.66 for Al_2O_3). After exposure to the He/HMDSO (100 ppm) plasma, the Al peaks could no longer be observed due to the growth of the hydrophobic $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ layer. The Si-to-C atomic composition ratio on such surfaces was 0.52 which is expected for a surface covered with large $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ fragments. On the other hand, for a surface covered with smaller SiCH_3 groups, this ratio should be 1. This indicates that in our experimental conditions, the plasma-deposited coatings contains on average a more important fraction of large $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ fragments than small SiCH_3 groups, in very good agreement with the conclusions of our ATR-FTIR analysis presented on Fig. 6. Similar concentration fractions were obtained on black spruce surfaces.

4. Conclusion

In this work, the functionalization of sugar maple (*acer saccharum* Marsh.) and black spruce (*picea mariana* Mill.) wood surfaces was examined using atmospheric-pressure plasmas controlled by dielectric barrier. Our measurements have shown that wood samples treated in He/HMDSO discharges became more hydrophobic with contact angles in the 120 - 140° range depending on the operating conditions. For 200 nm-thick coatings, long-term aging experiments have demonstrated an excellent stability of the WCA, a very promising result for outdoor applications. Surface analysis by ATR-FTIR and XPS measurements have shown that the increased hydrophobic behaviour of the He/HMDSO-treated samples results from the deposition

of functional, hydrophobic $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-O-(SiCH}_3)_2$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, and $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ groups. Nevertheless, our study of the discharge stability has shown that the plasma was filamentary for both wood species, which could be problematic for the growth of high-quality coatings. Significant emission from the SPS of N_2 and FNS of N_2^+ was also observed. The incorporation of such impurities in the plasma is likely to alter the discharge kinetics, more particularly through the decrease of the number density of He metastables which are expected to play an important role in the dissociation of the precursor and thus on the growth dynamics.

5. *Acknowledgments*

This work was supported by the National Science and Engineering Research Council (NSERC), the Agence Nationale de la Recherche (ANR), and the Région Midi-Pyrénées. The authors would also like to acknowledge the financial contributions of the Commission Permanente de Coopération Franco-Québécoise (CPCFQ) through the Samuel de Champlain program and of the Direction des Relations Internationales of Université de Montréal.

References

1. Ross, A.S. and W.C. Feist, *The effects of CCA-treated wood on the performance of surface finishes*. American Paint & Coatings Journal, 1993. **78**(9): p. 41-54.
2. Evans, P.D., A.J. Michell, and K.J. Schmalzl, *Studies of the degradation and protection of wood surfaces*. Wood Science and Technology, 1992. **26**: p. 151-163.
3. Pétrissans, M., *et al.*, *Wettability of Heat-Treated Wood*. Holzforschung, 2005. **57**(3): p. 301-307.
4. Bekhta, P. and P. Niemz, *Effect of High Temperature on the Change in Color, Dimensional Stability and Mechanical Properties of Spruce Wood*. Holzforschung, 2003. **57**: p. 539-546.
5. Vlad Cristea, M., B. Riedl, and P. Blanchet, *Enhancing the performance of exterior waterborne coatings for wood by inorganic nanosized UV absorbers*. Progress in Organic Coatings, 2010. **69**(4): p. 432-441.
6. Moser, E.M. and C. Müller, *A versatile plasma technique to improve plastic materials against gas and water vapour permeation*. Journal of Materials Science, 1999. **34**: p. 349-353.
7. Hegemann, D., H. Brunner, and C. Oehr, *Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2003. **208**: p. 281-286.
8. Podgorski, L., *et al.*, *Modification of wood wettability by plasma and corona treatments*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2000. **20**: p. 103-111.
9. Magalhaes, W.L.E. and M.F.d. Souza, *Solid softwood coated with plasma polymer for water repellence*. Surface and Coatings Technology, 2002. **155**: p. 11-15.
10. Mahlberg, R., *et al.*, *Effect of oxygen and hexamethyldisiloxane plasma on morphology, wettability and adhesion properties of polypropylene and lignocellulosics*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 1998. **18**: p. 283-297.
11. Favia, P. and R. d'Agostino, *Plasma treatments and plasma deposition of polymers for biomedical applications*. Surface and Coatings Technology, 1998. **98**: p. 1102-1106.
12. Hegemann, D., H. Brunner, and C. Oehr, *Plasma Treatment of Polymers to Generate Stable, Hydrophobic Surfaces*. Plasmas and Polymers, 2001. **6**(4): p. 221-235.

13. Rehn, P. and W. Viöl, *Dielectric barrier discharge treatments at atmospheric pressure for wood surface modification*. Holz als Roh- und Werkstoff, 2003. **61**: p. 145-150.
14. Denes, A.R., et al., *Hexamethyldisiloxane-plasma coating of wood surfaces for creating water repellent characteristics*. Holzforschung, 1999. **53**: p. 318-326.
15. Zanini, S., et al., *Wood coated with plasma-polymer for water repellence*. Wood Science and Technology, 2008. **42**(2): p. 149-160.
16. Strobel, M. and C.S. Lyons, *An Essay on Contact Angle Measurements*. Plasma Processes and Polymers, 2011. **8**(1): p. 8-13.
17. Di Mundo, R. and F. Palumbo, *Comments Regarding 'An Essay on Contact Angle Measurements'*. Plasma Processes and Polymers, 2011. **8**(1): p. 14-18.
18. Massines, F., et al., *Glow and Townsend dielectric barrier discharge in various atmosphere*. Plasma Physics and Controlled Fusion, 2005. **47**(12B): p. B577-B588.
19. Massines, F., et al., *Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges*. The European Physical Journal Applied Physics, 2009. **47**(2): p. 22805.
20. Asandulesa, M., I. Topala, and N. Dumitrascu, *Effect of helium DBD plasma treatment on the surface of wood samples*. Holzforschung, 2010. **64**(2).
21. Massines, F., et al., *Physics and chemistry in a glow dielectric barrier discharge at atmospheric pressure : diagnostics and modelling*. Surface and Coatings Technology, 2003. **174-175**: p. 8-14.
22. Topala, I. and N. Dumitrascu, *Dynamics of the wetting process on dielectric barrier discharge (DBD)-treated woods surfaces*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2007. **21**(11): p. 1089-1096.
23. Wolkenhauer, A., et al., *Sanding vs. plasma treatment of aged wood: A comparison with respect to surface energy*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2009. **29**(1): p. 18-22.
24. Akishev, Y., et al., *Studies on cold plasma-polymer surface interaction by example of PP- and PET-films*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008. **41**(23): p. 235203.
25. Morent, R., et al., *Plasma-Polymerization of HMDSO Using an Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge*. Plasma Processes and Polymers, 2009. **6**(S1): p. S537-S542.

26. Pandey, K.K., *A Study of Chemical Structure of Softwood and Hardwood and Wood Polymers by FTIR Spectroscopy*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **71**: p. 1969-1975.
27. Awal, A. and M. Sain, *Spectroscopic studies and evaluation of thermorheological properties of softwood and hardwood lignin*. Journal of Applied Polymer Science, 2011. **122**(2): p. 956-963.
28. Fang, J., H. Chen, and X. Yu, *Studies on Plasma Polymerization of Hexamethyldisiloxane in the Presence of Different Carrier Gases*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **80**: p. 1434-1438.
29. Mota, R.P., *et al.*, *HMDSO plasma polymerization and thin film optical properties*. Thin Solid Films, 1995. **270**: p. 109-113.

4.3. Article 5 : Dépôt de revêtement par plasma à la pression atmosphérique en présence d'échantillons de bois non dégazés

La section précédente a montré qu'il est possible de déposer des couches minces hydrophobes et stables sur bois à partir de plasmas He/HMDSO. Bien que l'hélium s'avère très utile d'un point de vue d'analyses spectroscopiques, il n'en demeure pas moins qu'il constitue un gaz onéreux comparativement à l'azote ou encore l'air comprimé. La présente section se penchera donc sur la possibilité de déposer des couches minces par DBD en atmosphère d'azote. De plus, nous avons mis en relief à la section 3.3 l'effet du dégazage sur la dynamique des DBD et cet aspect sera examiné ici pour son effet sur la composition des couches obtenues en présence d'impuretés libérées par le bois dans le plasma. Les résultats sont présentés sous la forme d'un article intitulé : « *Role of substrate outgassing on the formation dynamics of either hydrophilic or hydrophobic wood surfaces in atmospheric-pressure, organosilicon plasmas* » par O. Levasseur, L. Stafford, N. Gherardi, N. Naudé, E. Bèche, J. Esvan, P. Blanchet, B. Riedl et A. Sarkissian, publié dans *Surface & Coating Technologies* (O. Levasseur, *et al.*, *Surface & Coating Technologies* **234**, 42–47, 2013).

Role of substrate outgassing on the formation dynamics of either hydrophilic or hydrophobic wood surfaces in atmospheric-pressure, organosilicon plasmas

O. Levasseur and L. Stafford*

Département de Physique, Université de Montréal, Montréal (Québec) H3C 3J7, Canada

N. Gherardi and N. Naudé

Université de Toulouse, UPS, INPT, LAPLACE, F-31062 Toulouse Cedex 9, France and CNRS, LAPLACE, F-31062 Toulouse Cedex 9, France

E. Beche

PROMES-CNRS/UPR 8521, Centre du four solaire Felix TROMBE, ODEILLO, 66120 FONT-ROMEU, France

J. Esvan

CIRIMAT-ENSIACET, 31030 Toulouse Cedex 4, France

P. Blanchet

FPInnovations – Division des Produits du Bois, Québec (Québec) G1P 4R4, Canada

B. Riedl

Centre de Recherche sur le Bois, Université Laval, Québec (Québec) G1K 7P4, Canada

A. Sarkissian

Plasmionique, Varennes (Québec), J3X 1S2

Abstract

This work examines the influence of substrate outgassing on the deposition dynamics of either hydrophilic or hydrophobic coatings on wood surfaces in organosilicon, dielectric barrier discharges. Sugar maple and black spruce wood samples were placed on the bottom electrode and the discharge was sustained in N₂-HMDSO (hexamethyldisiloxane) gas mixtures by applying a 24 kV peak-to-peak voltage at 2 kHz. Current-voltage characteristics revealed a transition from a filamentary to a homogeneous discharge with increasing plasma treatment time, *t*. Based on optical emission spectroscopy, the filamentary behavior was ascribed to the

release of air and humidity from the wood substrate following discharge exposure which produced significant quenching of N₂ metastables. This effect vanished at longer treatments times due to the nearly complete “pumping” of products from the wood substrate and the progressive deposition of a “barrier” layer. Analysis of the surface wettability through static, water contact angles (WCAs) and of the surface composition through Fourier-Transform-Infrared-Spectroscopy and X-ray-Photoelectron-Spectroscopy indicated that for $t < 10$ min, the wood surface was more hydrophilic due to the formation of a SiO_x layer, a typical behavior for HMDSO deposition in presence of oxygen. On the other hand, for $t > 10$ min, the static WCA increased up to $\sim 140^\circ$ due to the deposition of hydrophobic Si(CH₃)₃-O-Si(CH₃)₂, Si(CH₃)₃, and Si(CH₃)₂ functional groups.

Keywords: Atmospheric-pressure plasmas, dielectric barrier discharges, functional coatings, organosilicon plasmas, wood

1. *Introduction*

Dielectric barrier discharges (DBDs) were thoroughly investigated over the last several years with one of the main goals being the achievement of a homogeneous, or glow, discharge at high operating pressure in various gas mixtures [1-13]. This keen interest is mainly driven by the fact that atmospheric-pressure DBDs present major advantages over low-pressure plasmas for polymer treatments, one of the most important being the ability to work with cold plasmas without the use of high-end and expensive vacuum pumping systems. Over the last decade, many gaseous or liquid precursors, such as organosilicon compounds like hexamethyldisilazane (HMDSN) and hexamethyldisiloxane (HMDSO), were added to these cold, atmospheric-pressure plasmas for plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) applications [14]. A wide variety of coatings have been obtained by such PECVD methods, including those relevant for photovoltaic and biomedical applications [15, 16]. Application of DBDs to the treatment of textiles and wood is however much more challenging than for conventional substrates such as polymer foil, Si or SiO₂. This can be not only be attributed to the highly complex chemical nature of these polymers but also to their generally porous microstructure which can release impurities in the discharge either from plasma-substrate chemical reactions or from sample outgassing (if not pumped-down beforehand). Such impurities can greatly alter the discharge stability and gas-phase kinetics which are both known to play an important role on the plasma deposition dynamics. For example, it is well-known that small admixtures of oxygen in dielectric barrier discharges operated in N₂ lead to a transition from a homogeneous to a filamentary discharge which increases the difficulty of obtaining spatially uniform plasma-deposited layers [17]. In addition, the addition of small amounts of O₂ into a N₂/HMDSO plasma generally lead to the formation of a SiO_x layer instead of the organosilicon coatings obtained in pure N₂/HMDSO discharges [18].

In a previous publication, we have shown that an atmospheric-pressure DBD operated in He/HMDSO gas mixtures lead to the deposition of highly hydrophobic functional groups on wood substrates, producing coatings with static, water contact angles in the 130° range and with a high long-term stability following natural weathering, a very promising result for structural and decorative outdoor applications [19]. Other authors have also shown promising hydrophilic

or hydrophobic wood surfaces following atmospheric-pressure plasma treatments [20-23]. In this work, we capitalize on the very porous nature of wood, which can retain a significant amount of impurities, to examine the influence of substrate outgassing during PECVD on the discharge stability and on the evolution of the properties of plasma-deposited thin films.

2. Experimental details

2.1. Experimental setup and plasma diagnostics

The DBD apparatus used in this work was described in details in our previous publication [19]. Briefly, the discharge is sustained into a sealed stainless steel chamber between two 25×55 mm metallic electrodes covered with two 0.635 mm thick, 70×115 mm alumina sheets. Sugar maple (*acer saccharum* Marsh.) and black spruce (*picea mariana* Mill.) samples, 2 mm-thick and 70×115 mm in size were placed on the bottom electrode. All samples were cut from the same board and sanded with 80 grit paper before each treatment. The discharge gap between the wood topmost surface and the top electrode was set to 1 mm. All experiments were realized using N₂ (purity grade UHP) as the carrier gas and HMDSO as the growth precursor. The mass flow rate of N₂ was set to 3 SLPM (standard litres per minute at STP) while the HMDSO concentration was set to 20 ppm. For selected samples, a primary vacuum down to about 50 mTorr was performed before the plasma treatment to allow considerable outgassing of the wood substrate and thus to highlight its role on the discharge stability and properties of plasma-deposited thin films. To sustain the plasma, a sinusoidal electrical stimulation with a frequency of 2 kHz and a peak-to-peak voltage of 24 kV was used.

The plasma was characterized through current-voltage (I-V) and optical emission spectroscopy (OES) analysis. The discharge regime was studied by measuring V_a , the voltage applied to the gas, and I_m , the current flowing through the discharge cell [19]. For OES measurements, an optical fibre was installed on the back of the reactor with the tip pointing towards the interelectrode gap. Plasma emissions were analyzed using a PI-Acton spectrometer equipped with a 550mm focal length monochromator and a Pixis 256E charged-coupled device camera. Emission spectra were taken between 300 and 900 nm with a 300 lines/mm grating. As

only the overall evolution of the plasma emission was of interest in this study, the spectra were not corrected by the spectral response of the monochromator and detector.

2.2. *Surface characterization*

Following plasma exposure, the wettability with deionised water of each sample was characterized by measuring the sessile contact angle, θ , with a Digidrop GBX apparatus. Unless mentioned otherwise, θ values were determined with water drops of 3 μ l in volume, one second after contact with the wood sample. Because of the strongly inhomogeneous nature of wood in terms of chemical composition and microstructure, at least 10 measurements on different parts of the surface were performed to obtain reliable θ values with minimal standard deviations. As underlined by Strobel and Lyons [24] and by Di Mundo and Palumbo [25], measurements in “static” mode, i.e. by simply placing a drop of liquid on the surface, tend to miss a large part of the available information. Indeed, on non-ideal surfaces such as plasma-modified polymers, measuring both advancing and receding contact angles generally provides a more complete picture of the surface wettability: the advancing contact angle is more sensitive to the low-energy components while the receding contact angle is most sensitive to the high-energy ones. In the present work, however, contact angle measurements were only used to examine whether there was grafting of either hydrophilic or hydrophobic groups on the wood surface following plasma exposure occurs and this aspect can readily be obtained through static measurements. Moreover, in conditions in which the wood surface strongly absorbs the water droplet, receding angles are impossible to determine.

Analysis of the surface chemistry of raw and plasma-treated wood samples was done by Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) spectroscopy in the 700 to 4000 cm^{-1} wavenumber range using a Perkin Elmer (Spectrum 400) apparatus. Each spectrum displayed in this work represents the average of twelve-scans. Since our ATR-FTIR studies only provide qualitative data, the chemical composition of selected wood substrates was also investigated by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) using a Thermoelectron Kalpha device from Thermo Scientific. The photoelectron emission spectra were recorded using Al-K α radiation ($h\nu = 1486.6$ eV) from a monochromatized source and the X-ray spot was

approximately 400 μm in size. The pass energy was fixed to 60 eV, the energy step size to 0.1 eV, and the dwell time to 50 ms. The spectrometer energy calibration was made using the Au 4f7/2 (83.9 \pm 0.1 eV) and Cu 2p3/2 (932.8 \pm 0.1 eV) photoelectron lines. The background XPS signal was removed using the Shirley method. The atomic concentrations were determined with accuracy less than 10% from photoelectron peak areas using the atomic sensitivity factors reported by Scofield, taking into account the transmission function of the analyzer. This function was calculated at different pass energies from Ag 3d and Ag MNN peaks collected for a silver reference sample. The binding energy scale was established by referencing the C 1s value of adventitious carbon (284.6 \pm 0.1 eV).

3. *Experimental results and discussion*

3.1. *Role of substrate outgassing on the discharge properties*

Figure 1 shows the discharge current as well as the power absorbed or dissipated in the discharge for a sugar maple sample right after ignition of the first few discharges ($t=0$, Fig. 1a) and after 60 minutes of plasma exposure ($t=60$ min., Fig. 1b). Two distinct regions are present on these curves: i) the capacitive current associated with the sinusoidal portion of the electrical signal and ii) the discharge current that can consist of either one broad peak, which is typical of a homogeneous regime, or multiple narrower peaks, which is typical of a filamentary mode [14]. For samples not pumped down beforehand and for short treatment times, the multiple, randomly distributed and intense discharge current peaks of short duration (~ 100 ns) indicate a strong filamentary behaviour. As the wood treatment evolves, the I-Vs show a homogeneous-like behavior characterized by periodic and broad (~ 80 μs) discharge current peaks. For samples pumped down beforehand (Fig. 1c), the homogeneous regime was observed right after ignition of the first few discharges, which indicates that substrate outgassing plays a very critical role on the discharge stability. The treatment time required to achieve homogeneous I-V characteristics is obviously linked to the nature of the wood samples placed on the electrode since hardwood species are usually less porous than softwood species such that their outgassing time is much longer. As for the power absorbed or dissipated in the discharge, it was found to decrease from 2.5 to 0.8 Wcm^{-3} between $t=0$ and $t=60$ minutes, a feature that is in good agreement with the filamentary-to-homogeneous regime transition (filamentary discharges are characterized by higher absorbed powers than those in the homogeneous regimes [26, 27]).

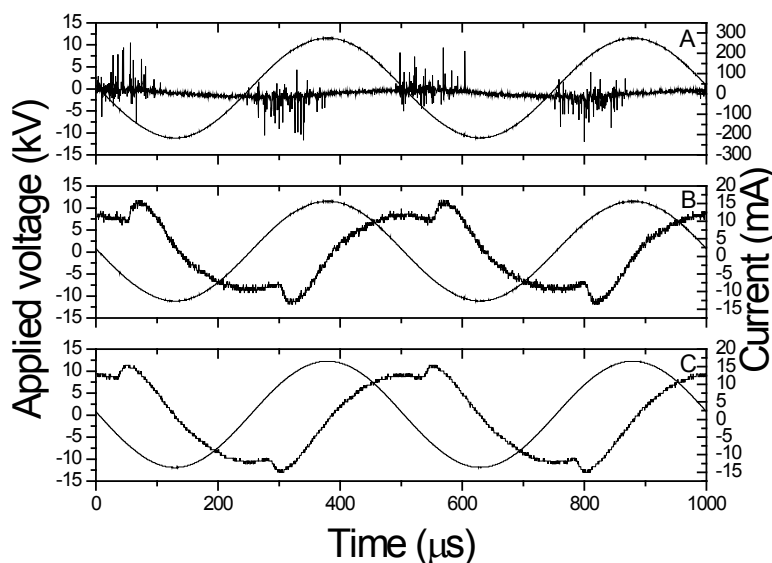


Figure 1: Comparison of the current-voltage characteristics of a N_2 discharge with a sugar maple sample for various times ignition of the first few discharges: a) $t=10$ s and b) $t=60$ minutes. Values for outgassed sugar maple samples are also shown for comparison in c). Operating frequency: 2 kHz, peak-to-peak voltage: 24 kV

Optical emission spectroscopy was performed to examine in more details the impact of wood presence on the plasma properties. A typical emission spectrum from a N_2 discharge with 20 ppm of HMDSO and a sugar maple sample placed on the bottom electrode is shown in Fig. 2. In addition to the expected strong emission from the second positive of N_2 ($C_3\Pi_u-B_3\Pi_g$) in the 300-600 nm range, emissions from the first negative system of N_2^+ at 391 nm ($B^2\Sigma_u^+, v'=0 \rightarrow X_2\Sigma_g^+, v''=0$) and from the $A^2\Sigma^+, v'=0 \rightarrow X^2\Pi, v''=0$ rovibronic band of OH at 309 nm can also be observed. The release of oxygen-based products (as illustrated by the presence of the OH emission) in the nominally pure N_2 -HMDSO discharge can be ascribed to both the strong outgassing of air (N_2 and O_2) and humidity entrapped in the wood substrate as well as to etching of the wood major components (cellulose, hemicelluloses and lignin). This is likely to be responsible for the filamentary behaviour displayed in Fig.1.

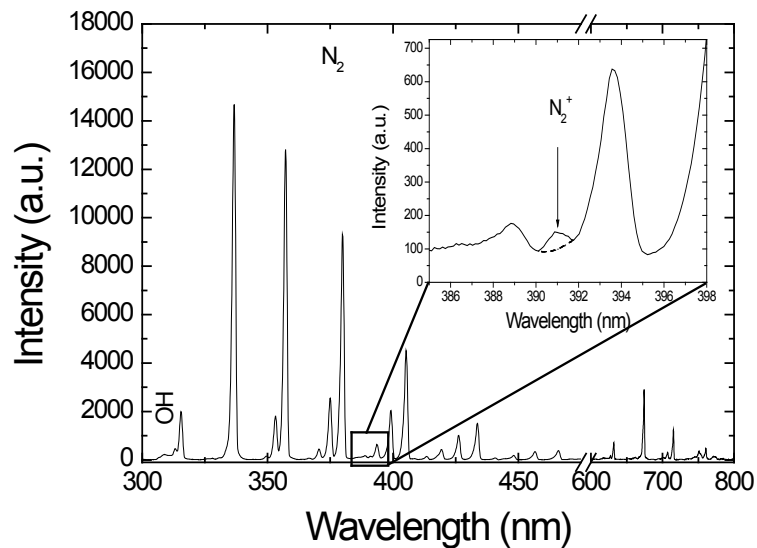


Figure 2: Typical time- and line-integrated plasma emission spectrum from a N_2 discharge with a non-degassed sugar maple substrate. A zoom over the 390 nm wavelength range is also presented to better illustrate the N_2^+ emission band at 391 nm. As illustrated, for this N_2^+ band, the contribution from surrounding N_2 bands to the emission intensity was removed using a simple linear baseline. The operating conditions are the same than in Fig. 1a.

As reported in [5, 26, 28], homogeneous or glow discharges can be attained by high metastables and seed electrons densities. However, as oxygen impurities are introduced in the discharge, much higher collisional quenching rates and thus lower number densities of N_2 metastables are expected, which is known to lead to a filamentary discharge for O_2 rate in N_2 higher than 500 ppm [29]. In contrast to ref. [14], it is worth mentioning that no CN emission was observed at 388 nm. This could happen when an oxidizing gas (O_2 , humidity) is introduced in the gas phase. It could also suggest that the association rate of HMDSO and N_2 fragments in the plasma was relatively low; a feature that can probably be ascribed to the relatively low dissociation levels of both HMDSO and N_2 in the range of experimental conditions investigated.

Figure 3 shows the time evolution of the OH, N_2 and N_2^+ emission bands at 309, 337 and 391 nm respectively for sugar maple and black spruce samples exposed to a nitrogen discharge.

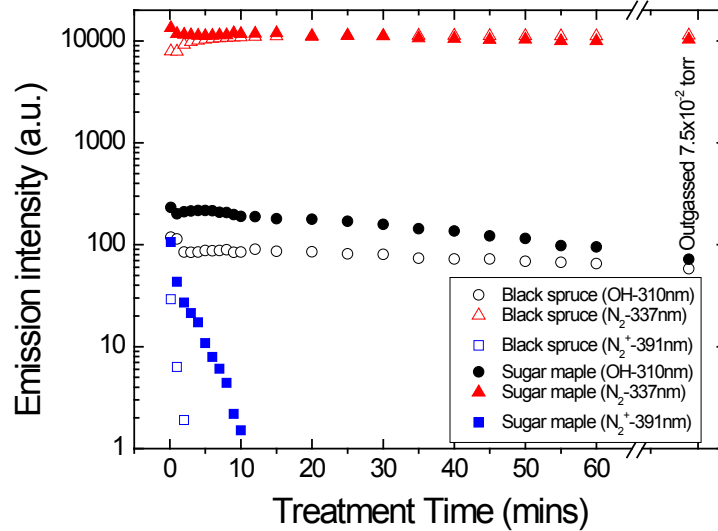


Figure 3: Influence of treatment time on the intensity of the OH (309nm), N₂-C (337nm) and N₂⁺ (391nm) emission bands in a N₂ discharge for sugar maple and black spruce wood samples. Values for outgassed sugar maple samples are also shown for comparison. Operating conditions are the same than in Fig. 1.

The emission from N₂ was found to remain fairly constant over the whole 60-minutes exposure examined whereas the emission from N₂⁺ decreased drastically within the first few minutes and vanished completely at longer treatment times. While emission from N₂⁺ is generally very weak in homogenous and nominally pure N₂ discharges, it becomes more apparent in presence of small admixtures of O₂ due to the filamentary-to-homogeneous regime transition [30]. Even if emission from O and O₂ could not be observed in any of the emission spectra, the combination of a filamentary discharge (Fig. 1) and a relatively high N₂⁺ emission at short treatment times (Fig. 3) appear strongly linked to a high oxygen content in the discharge. As wood outgassing evolves, i.e. as O₂ and humidity are being pumped down from the substrate, the discharge becomes homogeneous and N₂⁺ emission becomes very small. A faster decrease of the N₂⁺ emission was observed for black spruce than for sugar maple.

Figure 4 shows the N_2^+ (391 nm)-to- N_2 (337 nm) and OH (309 nm)-to- N_2 (337 nm) intensity ratios for sugar maple samples exposed to pure N_2 plasma and N_2 /HMDSO (20 ppm) plasmas.

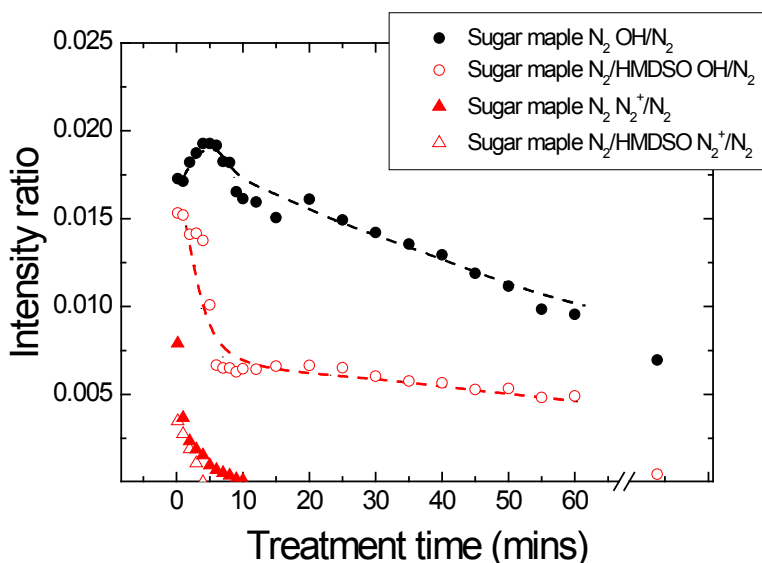


Figure 4: N_2^+ -391 nm-to- N_2 -337 nm bandhead intensity ratio and OH-309 nm-to- N_2 -337 nm bandhead intensity ratio as a function of exposure time to either a N_2 or N_2 /HMDSO (20ppm) discharge with a non-degassed sugar maple substrate.

As a consequence of the decrease in O_2 content and regime transition, the N_2^+ -to- N_2 ratio decreased with increasing plasma exposure time, going from 0.008 right after ignition of the first few discharges to 0 in about 10 minutes. A faster decrease was observed with 20 ppm of HMDSO, indicating that the growth of a thin layer on the plasma-exposed topmost surface prevents the release of air and humidity entrapped in the wood substrate. The OH-to- N_2 ratio also decreased with treatment time in N_2 although the decrease was slower than for the N_2^+ -to- N_2 . In addition, the OH-to- N_2 ratio for samples pumped down to 50 mTorr (~ 0.007) was comparable to the one measured for $t=60$ minutes (~ 0.009), indicating that surface etching of the wood components which is expected to release significant amounts of OH remains important independently of wood outgassing effects. On the other hand, with 20 ppm of HMDSO, the decrease of OH/ N_2 with t was much more drastic than in pure N_2 , reaching the same 0.009 ratio

in under 5 minutes and 0.005 after 60 minutes. This result is again ascribed to the deposition of a thin “barrier” layer preventing etching reactions.

3.2. Role of substrate outgassing on surface wettability

Figure 5 compares the dynamic water contact angles of sugar maple samples exposed to a N_2 plasma with 20 ppm HMDSO for 1 and 60 minutes with those obtained right after sanding. Dynamic water contact angles for samples outgassed prior to plasma exposure are also shown for comparison. All data were recorded as a function of time following the contact between the water droplet and the wood surface.

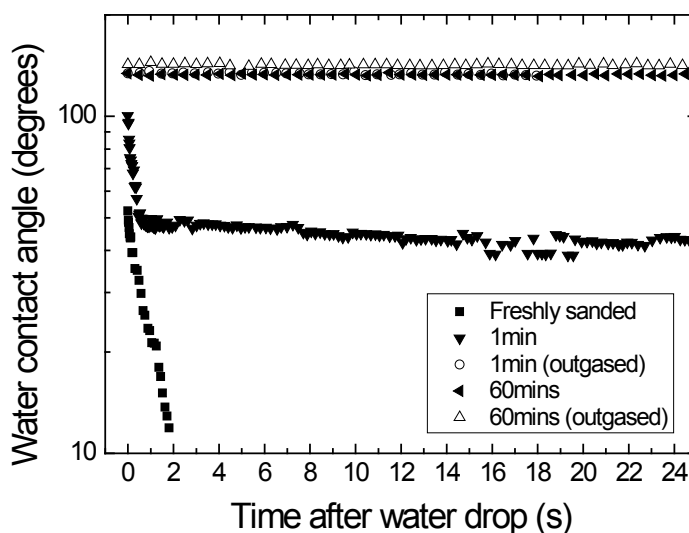


Figure 5: Dynamics of the wetting process on sugar maple wood samples exposed to N_2 /HMDSO (20 PPM) plasmas for times ranging from 1 to 60 minutes. WCAs from freshly-sanded sugar maple are also shown for comparison.

As expected, freshly-sanded wood surfaces exhibited a highly hydrophilic behaviour with the water droplet being completely absorbed within a few seconds; a result that is in good agreement with those reported in [31]. For $t=60$ minutes, both the as-received and pumped-down samples showed a hydrophobic behaviour with static contact angles in the 140° range. Major difference arises when comparing the samples treated for 1 minute. For samples pumped down, the WCA were in the same range as the samples treated for 60 minutes whereas those that were not outgassed beforehand exhibited a more complex time behavior: the WCA first rapidly decreased with a decay rate comparable to those of freshly-sanded samples and then decreased more slowly, going from $\sim 50^\circ$ to $\sim 40^\circ$ in about 25 seconds. This suggests that outgassing of the sample during such short treatment time leads to a more hydrophilic SiO_x -like layer rather than the more hydrophobic organosilicon layer expected from deposition in pure N_2 -HMDSO discharges [18]. As for the “two-rate” time behavior, it can probably be ascribed to the non-conformity of the coating as a result of both the short treatment time and the high roughness (even after sanding) of wood surfaces.

The water contact angle at 1 second after the water drop are presented in Fig. 6 as a function of treatment time for sugar maple and black spruce samples exposed to N_2 discharges with 20 ppm of HMDSO. For outgassed samples, similar WCAs were obtained for t ranging from 1 to 60 minutes for both wood species. The deposition rate in such conditions was roughly estimated by measuring the coating thickness using a KLA-Tencor Alpha-Step IQ profiler. Wood surfaces being too irregular to obtain reliable thicknesses, measurements were performed on a thick glass plate exposed to the same operating conditions with the same mean absorbed power of 1.0 Wcm^{-3} in order to get an order of magnitude of the deposited thickness. A deposition rate of about 15 nm/min was obtained. The results presented in Fig. 6 thus indicate that even coatings with thicknesses which are much lower than the wood roughness (for example, of about 15 nm for $t = 1$ min.) can produce high static WCA. On the other hand, for samples not outgassed beforehand, the WCA increased from $\sim 50^\circ$ for $t = 1$ minutes to $\sim 140^\circ$ for $t=60$ minutes.

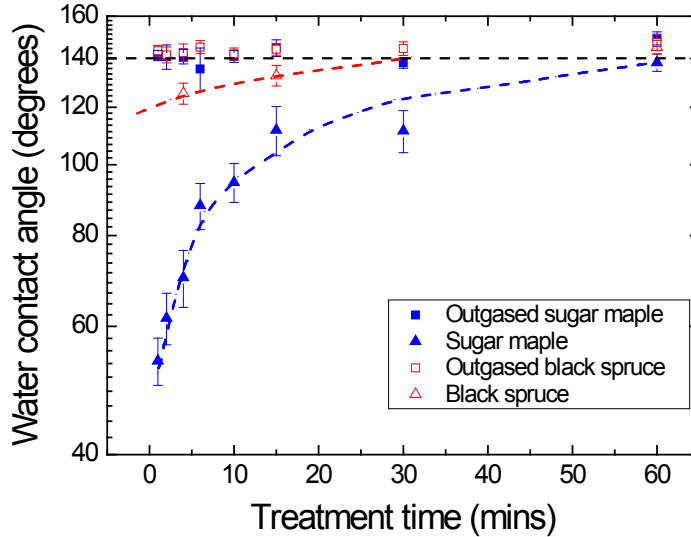


Figure 6: Influence of the plasma exposure time on the WCA for sugar maple and black spruce wood samples exposed to $N_2/HMDSO$ (20ppm) plasmas. Operating conditions are the same than in Fig. 1.

As mentioned earlier and shown below, this behavior can be ascribed to the wood outgassing which modifies the chemical composition of the plasma-deposited layer. As wood outgassing evolves, WCA values approaches those expected for deposition in nominally pure $N_2/HMDSO$ discharges. WCA measurements being surface sensitive, virtually seeing only the first monolayer of the substrate, high contact angles can be obtained at long treatment times even if the first few monolayers deposited on the topmost wood surface could be more hydrophilic. In the case of black spruce, a less prominent increase was observed, with the WCA going from $\sim 125^\circ$ for $t = 4$ minutes to 140° for $t = 60$ minutes. This result is consistent with the quicker outgassing time of this wood species underlined from the analysis of the emission spectra (Fig. 3). It is worth mentioning that for samples not outgassed beforehand, a non-linear deposition rate is expected due to the evolving discharge characteristics in regards to sample outgassing. Therefore, an absolute thickness value of the hydrophilic or hydrophobic coating deposited on wood cannot simply be estimated from measurements of the deposition rates on glass samples as these samples are not subjected to the same outgassing effects.

3.3. Role of substrate outgassing on surface chemistry

To demonstrate the role of wood outgassing on the evolution of the chemical composition of the plasma-deposited layers obtained in N₂ discharge with 20 ppm of HMDSO, ATR-FTIR analysis were performed on selected wood samples. Figure 7 compares the normalized ATR-FTIR spectra as a function of treatment time for sugar maple samples pumped down to about 50 mTorr before plasma exposure. A spectrum from a non-treated, freshly-sanded sample is also shown for comparison.

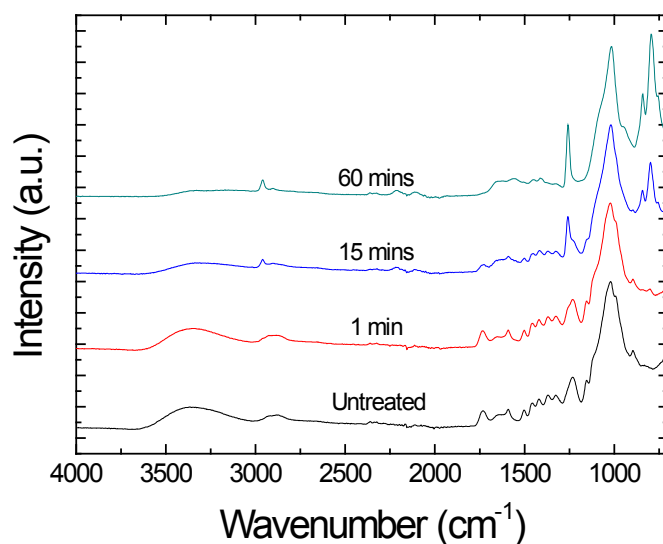


Figure 7: Influence of the plasma exposure time on the ATR-FTIR spectra for outgassed sugar maple samples exposed to N₂/HMDSO (20ppm) plasmas. The spectrum of untreated sugar maple is also shown for comparison. The normalization was done using the C-O band at approx. 1018 cm⁻¹. Operating conditions are the same than in Fig. 1.

The main visible features in the 3400 cm⁻¹ region corresponds to the O-H stretching mode while those in the 1800 cm⁻¹ to 900 cm⁻¹ range can be attributed to the wood's main constituents, namely cellulose, hemicelluloses and lignin which are essentially composed of C-O, C=C, C-H and C=O groups [32, 33]. For $t = 1$ minute, the spectrum is very similar to the raw spectrum due to the expected very low thickness of the plasma-deposited layer. For longer treatment times, there is a sharp increase in the signal from hydrophobic functional groups such as CH_x in the

2900 cm^{-1} region as well as $\text{Si}-(\text{CH}_3)_{2,3}$ at 800 and 840 cm^{-1} . Moreover, there is a visible broadening of the 1230 cm^{-1} band leading to a single band at 1259 cm^{-1} for the 60-minutes deposited sample. This result can be attributed to the apparition of a new absorption band due to Si-C stretching in $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ and a decrease in wood's main features as the thickness of the plasma-deposited coating increases.

Figure 8 compares the influence of treatment time on the $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -to-CO and CH_x -to-OH band intensity ratios for outgassed (Fig. 8a) and non-outgassed (Fig. 8b) samples exposed to the same discharge conditions. The prompt augmentation of the hydrophobic features like $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ and CH_x over the wood's natural hydrophilic features OH and CO is consistent with the highly hydrophobic behaviour deduced from dynamic WCA measurements and from the quasi-linear increase of the coating thickness with plasma exposure time. On the other hand, for samples not-outgassed prior to plasma exposure, the $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -to-CO and CH_x -to-OH band intensity ratio remained quasi constant within the first few minutes due to the important concentration fraction of wood hydrophilic groups; a feature that is consistent with the high wettability reported above for such surfaces. At longer treatment times, both ratios sharply increased, in good agreement with the prominent increase of the WCA displayed in Fig. 6.

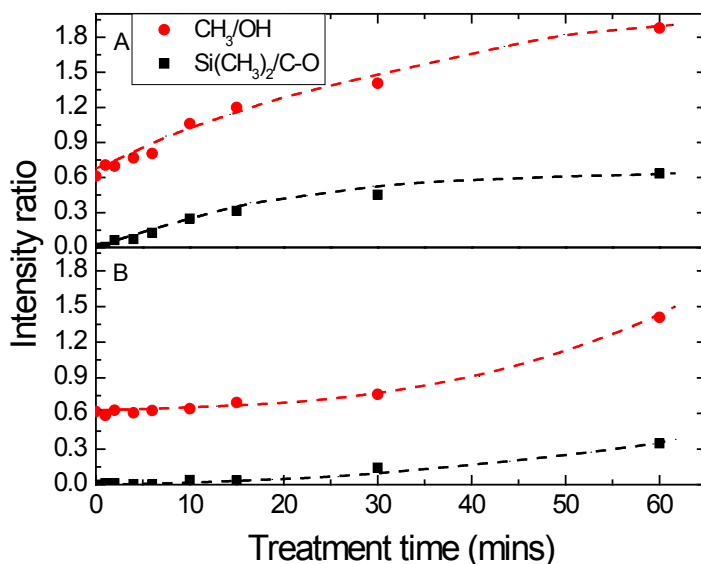


Figure 8: Influence of treatment time on intensity ratio of $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (800 cm^{-1}), CH_3 (2960 cm^{-1}) and OH (3350 cm^{-1}). ATR-FTIR bands for a) an outgassed sugar maple sample and b-c) a non-outgassed sugar maple sample.

Operating conditions are the same than in Fig. 1.

Since ATR-FTIR studies only provide relative information on the surface composition, a quantitative investigation was performed through XPS measurements. Table I shows the atomic concentration fraction (in %) of C, O, N and Si for sugar maple samples exposed to N₂-HMDSO (20 ppm) discharges for *t* ranging from 5 to 60 minutes. Values for untreated and outgassed samples are also shown for comparison.

Table 1: Influence of the treatment time, *t*, on the atomic composition (at. %) of sugar maple samples treated in a N₂-HMDSO discharge. Measurements were performed immediately after the plasma treatment. Values for untreated and outgassed samples are shown for comparison.

Element	Untreated	5 mins	15 mins	30 mins	60 mins	Outgassed
C1s	77.3	18.7	19.8	33.2	37.7	52.0
O1s	20.6	48.9	47.9	35.4	30.4	19.7
N1s	trace	2.5	1.4	2.8	4.5	5.3
Si2p	0	29.9	30.9	28.6	27.4	18.6

A drastic decrease of the carbon concentration together with an important increase of the Si, N, and O concentration was observed at short treatment times. As wood outgassing evolves, i.e. for longer treatment times, the C concentration increased, the O concentration decreased, the N concentration increased, while the concentration of Si remained more or less constant. These results are consistent with our ATR-FTIR observations indicating that substrate outgassing leads to a more SiO_x-like layer that shifts towards Si(CH₃)_x at longer plasma exposition times when outgassing effects are less important. This feature is better illustrated in Figure 9 that shows the O-to-Si, C-to-O and C-to-Si atomic concentration ratios deduced from the data displayed in Table 1 as a function of plasma deposition time. For *t*=5 minutes, the O-to-Si ratio was 1.6, which is close to the composition of the highly hydrophilic SiO₂ coating. This ratio decreased down to about 1, the value expected for deposition of large O-Si-(CH₃)₃ fragments (equal amount of Si and O). As for the C-to-Si and C-to-O, both atomic composition ratios varied similarly, going from about 0.5 for *t*=5 minutes to about 1.5 for *t*=60 minutes. The values are however lower than those of the C-to-Si and C-to-O ratios of about 3 achieved for samples outgassed beforehand and consistent with the deposition of O-Si-(CH₃)₃ groups. The

lower C-to-Si and C-to-O values obtained without prior outgassing of the wood samples indicates that small amounts of oxygen-based products remain in the gas-phase even after 60 minutes of discharge exposure and that these species still contribute to the removal of carbon groups from the coating. Similar atomic ratios were obtained on black spruce surfaces (not shown), although the decrease of the O-to-Si and increase of the C-to-Si and C-to-O were, as expected, more rapid.

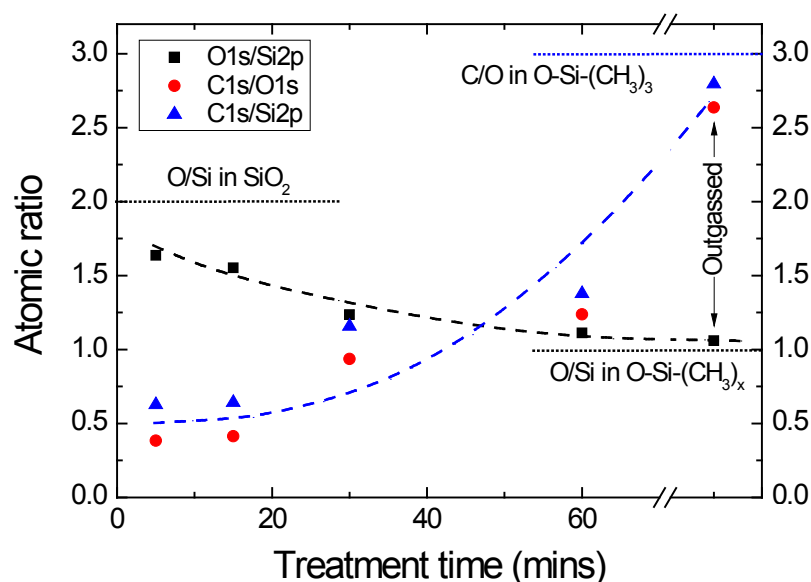


Figure 9: Influence of treatment time on atomic concentration ratios of O-to-Si, C-to-O and C-to-Si obtained by XPS analysis for samples exposed to $N_2/HMDSO$ plasmas. Operating conditions are the same than in Fig. 1.

4. Conclusion

In summary, the objective of this work was to examine the influence of substrate outgassing on the deposition dynamics of hydrophilic or hydrophobic functional groups on sugar maple and black spruce wood substrates exposed to atmospheric-pressure dielectric barrier discharges in N_2 -HMDSO gas mixtures. Electrical characterization of the discharge revealed a transition from a filamentary to a homogeneous regime and a decrease of the absorbed power with increasing plasma treatment time. For samples outgassed beforehand, the discharge was homogeneous independently of plasma exposure time. Optical emission spectroscopy

showed fairly constant emission from N_2 and a decrease of OH and N_2^+ emissions with t . Change in the discharge stability and plasma emission properties were ascribed to outgassing of air and humidity from the wood substrates. Outgassing effects were found to vanish with time due to the nearly complete “pumping” of free air and humidity entrapped in wood and the progressive deposition of an organosilicon “barrier” layer. Surface wettability of the plasma-deposited coatings was examined through water contact angles and revealed the formation of highly hydrophobic wood surfaces. However, for short deposition times, the surfaces remained hydrophilic due to the formation of SiO_x layer. Such feature is typical for HMDSO deposition in presence of small admixtures of oxygen. In our case, however, oxygen was injected in the gas phase involuntarily due to substrate outgassing. Future studies should examine whether the presence of such “interfacial” SiO_x layer during growth of hydrophobic organosilicon coatings in N_2 /HMDSO discharges helps or deteriorates the adherence and long-term dimensional stability of the coatings.

5. *Acknowledgments*

This work was supported by the National Science and Engineering Research Council (NSERC), the Fonds de Recherche du Québec – Nature et Technologies (FRQNT) and the Association Nationale de la Recherche (ANR). The authors would also like to acknowledge the financial contribution of the Commission Permanente de Coopération Franco-Québécoise (CPCFQ) through the Samuel de Champlain program, the Direction des Relations Internationales of the Université de Montréal, and the Région Midi-Pyrénées.

References

1. Kanazawa, S., *et al.*, *Stable glow plasma at atmospheric pressure*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1988. **21**: p. 838-840.
2. Massines, F., *et al.*, *Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges*. The European Physical Journal Applied Physics, 2009. **47**(2): p. 22805.
3. Luo, H., *et al.*, *Observation of the transition from a Townsend discharge to a glow discharge in helium at atmospheric pressure*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(22): p. 221504.
4. Kozlov, K.V., *et al.*, *Investigation of the filamentary and diffuse mode of barrier discharges in N₂/O₂ mixtures at atmospheric pressure by cross-correlation spectroscopy*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005. **38**(4): p. 518-529.
5. Sublet, A., *et al.*, *Atmospheric and sub-atmospheric dielectric barrier discharges in helium and nitrogen*. Plasma Sources Science and Technology, 2006. **15**(4): p. 627-634.
6. Massines, F., *et al.*, *Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier*. Journal of Applied Physics, 1998. **83**(6): p. 2950-2957.
7. Eliasson, B. and U. Kogelschatz, *Modeling and Applications of Silent Discharge Plasmas*. IEEE Transactions on Plasma Science, 1991. **19**(2): p. 309-323.
8. Kogelschatz, U., B. Eliasson, and W. Egli, *Dielectric-Barrier Discharges. Principle and Applications*. Le Journal de Physique IV, 1997. **07**(C4): p. C4-47-C4-66.
9. Kogelschatz, U., *Dielectric-barrier discharges : Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2003. **23**(1): p. 1-46.
10. Eliasson, B. and U. Kogelschatz, *Electron impact dissociation in oxygen*. Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, 1986. **19**(8).
11. Kogelschatz, U., *Filamentary, Patterned and Diffuse Barrier Discharges*. IEEE Transactions on Plasma Science, 2002. **30**(4): p. 1400-1408.
12. Šimor, M., *et al.*, *Atmospheric-pressure diffuse coplanar surface discharge for surface treatments*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(15): p. 2716.

13. Braun, D., U. Kuchler, and G. Pietsch, *Microdischarges in air-fed ozonizers*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1991. **24**(4).
14. Trunec, D., *et al.*, *Deposition of thin organosilicon polymer films in atmospheric pressure glow discharge*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2004. **37**(15): p. 2112-2120.
15. Di, L.-B., *et al.*, *Atmospheric-pressure plasma CVD of TiO₂ photocatalytic films using surface dielectric barrier discharge*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009. **42**(3): p. 032001.
16. Favia, P. and R. d'Agostino, *Plasma treatments and plasma deposition of polymers for biomedical applications*. Surface and Coatings Technology, 1998. **98**: p. 1102-1106.
17. Brandenburg, R., *et al.*, *Axial and radial development of microdischarges of barrier discharges in N₂/O₂ mixtures at atmospheric pressure*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005. **38**(11): p. 1649-1657.
18. Schmidt-Szalowski, K., *et al.*, *Thin film deposition from HMDSO and HMDSN under dielectric barrier discharge (DBD) conditions*. Plasmas and Polymers, 2000. **5**(3/4): p. 173-190.
19. Levasseur, O., *et al.*, *Deposition of Hydrophobic Functional Groups on Wood Surfaces Using Atmospheric-Pressure Dielectric Barrier Discharge in Helium-Hexamethyldisiloxane Gas Mixtures*. Plasma Processes and Polymers, 2012. **9**(11-12): p. 1168-1175.
20. Mahlberg, R., *et al.*, *Effect of oxygen and hexamethyldisiloxane plasma on morphology, wettability and adhesion properties of polypropylene and lignocellulosics*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1998. **18**: p. 283-297.
21. Denes, A.R., *et al.*, *Hexamethyldisiloxane-plasma coating of wood surfaces for creating water repellent characteristics*. Holzforschung, 1999. **53**: p. 318-326.
22. Avramidis, G., *et al.*, *Plasma treatment of wood and wood-based materials to generate hydrophilic or hydrophobic surface characteristics*. Wood Material Science and Engineering, 2009. **4**(1-2): p. 52-60.
23. Odraskova, M., *et al.*, *Diffuse coplanar surface barrier discharge assisted deposition of water repellent films from N₂/HMDSO mixtures on wood surface*. in *28th ICPIG, July 15-20. 2007*. Prague, Czech Republic.

24. Strobel, M. and C.S. Lyons, *An Essay on Contact Angle Measurements*. Plasma Processes and Polymers, 2011. **8**(1): p. 8-13.
25. Di Mundo, R. and F. Palumbo, *Comments Regarding 'An Essay on Contact Angle Measurements'*. Plasma Processes and Polymers, 2011. **8**(1): p. 14-18.
26. Gherardi, N., *et al.*, *Transition from glow silent discharge to micro-discharges in nitrogen gas*. Plasma Sources Science and Technology, 2000. **9**: p. 340-346.
27. Naudé, N., *et al.*, *Electrical model and analysis of the transition from an atmospheric pressure Townsend discharge to a filamentary discharge*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005. **38**(4): p. 530-538.
28. Massines, F., *et al.*, *Physics and chemistry in a glow dielectric barrier discharge at atmospheric pressure : diagnostics and modelling*. Surface and Coatings Technology, 2003. **174-175**: p. 8-14.
29. Brandenburg, R., *et al.*, *Diffuse barrier discharges in nitrogen with small admixtures of oxygen: discharge mechanism and transition to the filamentary regime*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005. **38**(13): p. 2187-2197.
30. Fridman, A., A. Chirokov, and A. Gutsol, *Non-thermal atmospheric pressure discharges*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005. **38**(2): p. R1-R24.
31. Wolkenhauer, A., *et al.*, *Sanding vs. plasma treatment of aged wood: A comparison with respect to surface energy*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2009. **29**(1): p. 18-22.
32. Awal, A. and M. Sain, *Spectroscopic studies and evaluation of thermorheological properties of softwood and hardwood lignin*. Journal of Applied Polymer Science, 2011. **122**(2): p. 956-963.
33. Pandey, K.K., *A Study of Chemical Structure of Softwood and Hardwood and Wood Polymers by FTIR Spectroscopy*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **71**: p. 1969-1975.

4.4. Analyses complémentaires

Jusqu'ici, nous avons montré que les dépôts de couches minces sur bois par plasma à la pression atmosphérique représentent une alternative très prometteuse face aux méthodes conventionnelles en ce qui a trait à l'hydrophobicité de surface. En effet, les revêtements déposés par plasma se sont non seulement avérés très hydrophobes, mais également très stables dans le temps. Cette section fera brièvement état d'autres propriétés des couches minces obtenues dans le cadre de cette thèse dont l'analyse est cependant toujours au stade exploratoire. Nous présenterons également une analyse microscopique sommaire de l'interaction des échantillons avec la décharge, tant pour les plasmas « non réactifs » en hélium pur que pour les plasmas « réactifs » He/HMDSO et He/O₂.

4.4.1. Propriétés optiques des couches minces

À première vue, les couches minces déposées à partir de plasmas contenant du HMDSO sont transparentes et ne modifient pas l'apparence naturelle du bois, un avantage généralement recherché par l'industrie du bois d'œuvre. Toutefois, afin de pousser l'analyse des propriétés optiques de ces revêtements plus loin, et puisque celle-ci est relativement ardue lorsque conduite directement sur le bois, nous avons procédé à des dépôts sur silice fondue. Ceux-ci ont été conduits dans des conditions opératoires identiques à celles employées sur les substrats de bois. De plus, puisque nous nous sommes intéressés aux propriétés des couches minces de type SiO_x produites en présence d'impuretés dans la décharge, des dépôts de ce type ont été réalisés en simulant les conditions de dégazage. L'usage de la silice fondue plutôt que le verre conventionnel permet d'étendre notre analyse optique au domaine des UV puisque celle-ci n'absorbe que très peu le rayonnement dans cette région du spectre électromagnétique. Les résultats de l'analyse de la transmission lumineuse des couches sont présentés à la figure 4.4.1. Premièrement, tel qu'anticipé, la transmission de la couche de SiO_x et de la silice fondue sont analogues étant donné leur composition chimique et structure comparables. Ensuite, concernant la couche SiOCH, la courbe de transmission est très similaire aux deux précédentes dans la région visible du spectre, avec une légère absorption entre 400 et 500 nm, confirmant leur caractère « invisible » à l'œil nu (aucun changement de couleur). Cependant, la figure révèle également une forte absorption dans le domaine UV, signifiant que l'intérêt de couches

organosiliciées déposées dans des plasmas organosiliciés ne s'arrête pas à leur caractère hydrophobe puisque, comme nous l'avons discuté dans le premier chapitre, l'exposition aux UV est une source importante de dégradation du bois, en plus de l'eau.

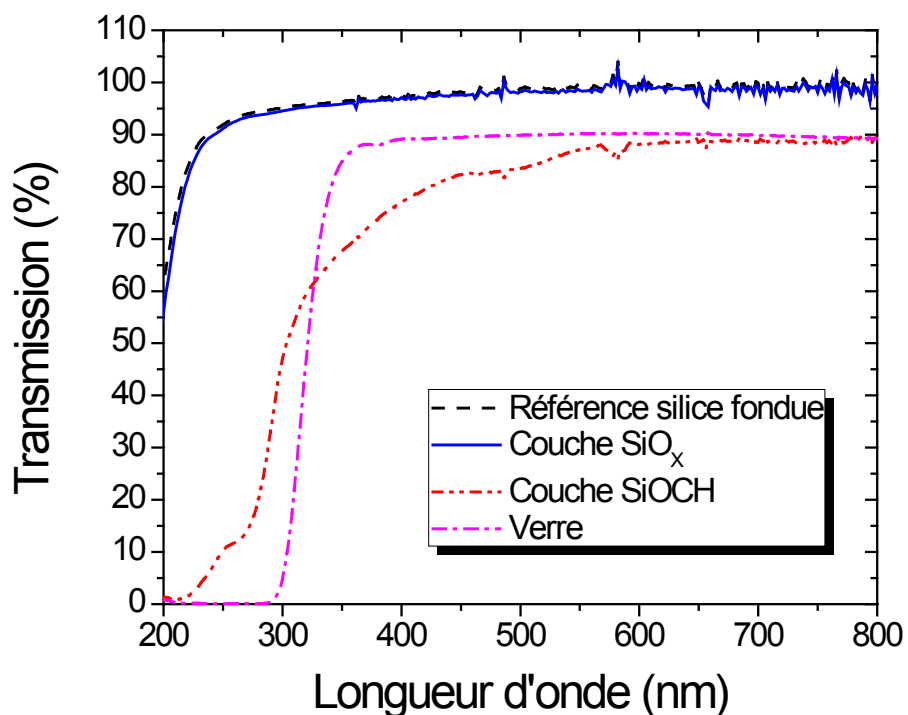


Figure 4.4.1: Transmission du spectre électromagnétique entre 200 et 800 nm à travers des couches minces de type SiO_x et SiOCH déposées par plasma à la pression atmosphérique sur silice fondue. La transmission à travers le verre et la silice fondue sont également tracées à titre de référence.

Ces résultats préliminaires des propriétés optiques des couches minces sont d'autant plus intéressants que, comme nous l'avons montré à la section 4.3, lors du dépôt en présence d'impuretés provenant du dégazage d'un échantillon, la couche mince présente un gradient chimique, passant d'une structure de type SiO_x initialement et évoluant progressivement vers une composition de type SiOCH avec la diminution des produits du dégazage. Or, les couches de type SiO_x, bien que de nature hydrophile, sont reconnues pour être barrière à l'eau, à l'humidité et, dans certains cas, à l'oxygène [1-5], alors que l'analyse présentée ici révèle que les couches de type SiOCH sont non seulement hydrophobes, mais bloquent également une portion non négligeable des rayons UV. Il en ressort que le phénomène de dégazage qui semblait

à priori néfaste, s'avère fort intéressant dans la production de couches minces multifonctionnelles, rendue possible ici en une seule étape. Effectivement, lors du dégazage initial d'un échantillon de bois dans le plasma, une couche transparente bloquant l'eau et la vapeur d'eau est formée. Puis, à mesure que les produits du dégazage diminuent la composition chimique de la couche évolue, ce qui lui confère des propriétés hydrophobes tout en demeurant transparente. La figure 4.4.2 ci-dessous reprend la figure 9 de l'article traitant de l'influence du dégazage du bois sur les couches minces déposées par plasma et illustre le gradient chimique du revêtement ainsi obtenu.

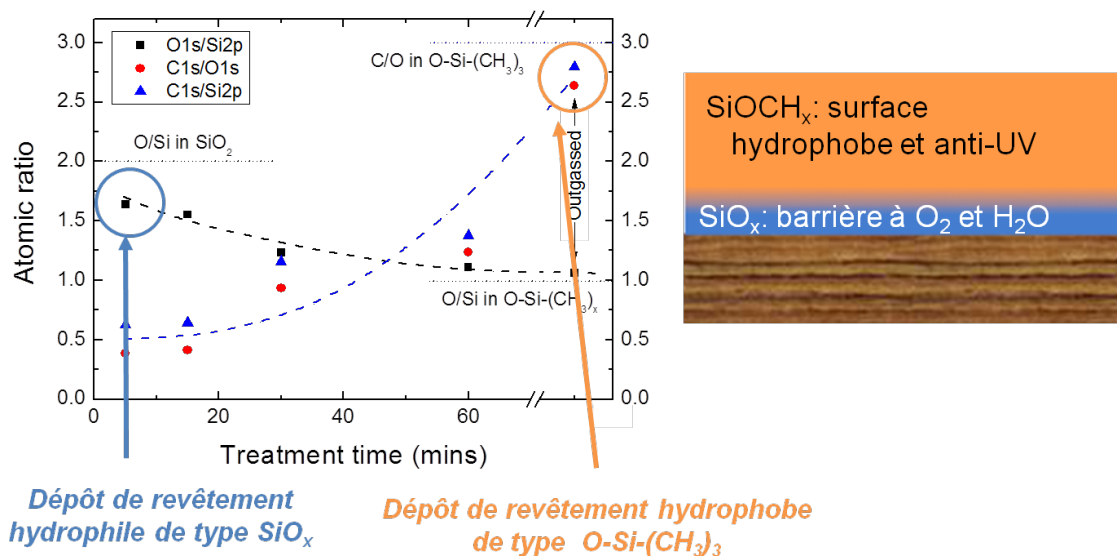


Figure 4.4.2 : Influence du temps de traitement (proportionnel au dégazage) sur les rapports de concentration atomique O/Si, C/O et C/Si obtenus par analyse XPS sur des substrats de bois exposés à un plasma N_2/HMDSO . Le gradient chimique ainsi que les propriétés des sous-couches sont également illustrés. Tiré et adapté de [6].

4.4.2. Adhésion des couches minces

L'évolution temporelle des propriétés des couches minces ainsi que leur adhésion sont deux aspects fréquemment négligés dans la littérature des traitements du bois par plasma. Nous avons examiné précédemment le vieillissement naturel des couches minces déposées sur le bois (§ 4.2). Cependant, comparer l'adhérence de couches déposées par plasma dont l'épaisseur ne dépasse généralement pas le micron à des couches déposées industriellement, de l'ordre de 40 microns et plus, est inadéquat. Il est alors plus à propos de comparer l'adhésion des couches

déposées par plasma entre elles à ce stade afin d'obtenir une idée générale des conditions propices à une meilleure adhésion. La méthode utilisée ici et largement employée en industrie est le standard ASTM D4541 – 02 [7]. Brièvement, celle-ci consiste à coller des pions d'aluminium à la surface d'échantillons de bois traités par plasma pour ensuite mesurer la force perpendiculaire nécessaire pour les arracher. Évidemment, cette méthode n'est pas représentative de la résistance mécanique de la couche face à une usure « normale » puisqu'elle ne tient pas compte d'autres forces et facteurs tels que le cisaillement ou encore les rayures. La figure 4.4.3 présente les résultats des tests d'adhésion pour des couches déposées par plasma dans diverses conditions. Les valeurs associées à chacune des conditions représentent une moyenne sur 10 échantillons exposés aux mêmes conditions opératoires afin de mitiger les variations possibles d'un échantillon à l'autre. De plus, il est important de mentionner que les cas pour lesquels les fibres du bois arrachaient ont été rejetés puisqu'à ce moment la mesure représente la force nécessaire pour briser les liens polymériques du bois et non le lien entre la couche déposée et le substrat.

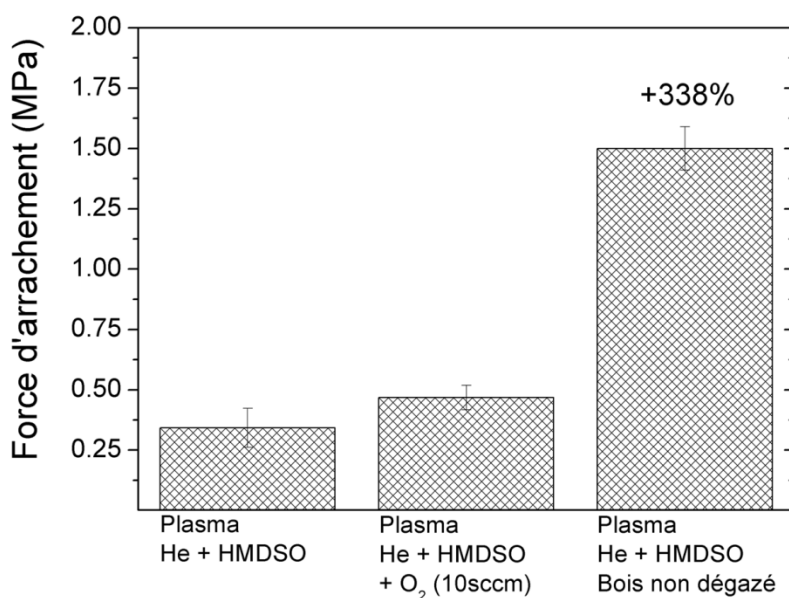


Figure 4.4.3: Force d'arrachement des couches minces déposées sur de l'érable à sucre à partir de plasmas He/HMDSO, He/HMDSO/O₂ et He/HMDSO en présence d'échantillons non dégazés.

Tel que présenté précédemment, les couches obtenues suite à l'exposition à des plasmas He/HMDSO sont de type SiOCH_x , alors que l'ajout d'oxygène en proportion suffisante à ces mêmes plasmas mène à la formation de couches de type SiO_x . Les mesures d'adhésion présentées à la figure 4.4.3 montrent que la force d'arrachement des couches oxydées est légèrement plus élevée que la force requise pour des couches organosiliciées déposées à la surface de morceaux d'érable à sucre. Cependant, la section précédente fait également état de couches à gradient chimique obtenues suite au dégazage des échantillons dans l'enceinte plasma. Dans un tel cas, le revêtement présente une adhésion plus de 3 fois supérieure à celle obtenue dans des plasmas « typiques » He/HMDSO. La présence d'oxygène dans le plasma due au dégazage et disparaissant graduellement semble « préparer » la surface et produire une interface entre le substrat et la couche finale conduisant à un accroissement non négligeable de l'adhésion des couches déposées dans ces conditions. Évidemment, l'adhésion est un phénomène extrêmement complexe mettant en jeu plusieurs facteurs physico-chimiques interdépendants. Dès lors, l'explication complète ainsi que l'optimisation de l'adhésion des couches pourrait faire l'objet d'une étude à part entière et dépasse le cadre de ce projet de thèse. Toutefois, ces résultats préliminaires montrent néanmoins que le phénomène de dégazage des substrats de bois dans le plasma n'est pas aussi néfaste qu'envisagé initialement, permettant non seulement la formation d'une couche multifonctionnelle en une seule étape, mais également le dépôt d'une couche possédant une adhésion largement supérieure à celles déposées dans des plasmas He/HMDSO sur bois dégazé.

4.4.3. Analyse microscopique des couches minces

Au second chapitre, nous avons mentionné deux types d'échantillons ayant été utilisés au cours de cette étude : le bois massif et le bois microtomé. Jusqu'à maintenant, les substrats de bois massif se sont avérés très utiles pour comprendre leur impact sur une DBD d'hélium pur ou encore pour analyser les couches hydrophobes formées lors de l'ajout de HMDSO à ce même plasma. Toutefois, la surface de ces échantillons est recouverte de fibres de bois et ce, même après sablage, rendant ainsi très difficile la distinction des structures ou des cellules du bois et, par le fait même, les effets encourus d'un point de vue microscopique par une exposition au plasma. Le recours aux couches microtomées représente alors une meilleure approche pour des analyses fondamentales de l'interaction plasma-bois. Trois conditions spécifiques de traitement

par plasma ont été considérées pour cette analyse exploratoire, soit l'exposition à un plasma d'hélium pur, un plasma d'hélium/oxygène et un plasma He/HMDSO utilisé pour les dépôts de couches minces. Le signal électrique appliqué pour entretenir le plasma est analogue à celui employé précédemment, soit 4,0kV crête-à-crête à 12kHz et le flux d'hélium est ajusté à 3 LPM à la pression atmosphérique. Afin de maximiser les effets possibles sur les substrats, le temps d'exposition au plasma a été fixé à 60 minutes. Dans le cas du plasma contenant de l'oxygène, le taux d'injection de celui-ci a été fixé à 0,003 LPM. Cette quantité d'oxygène correspond approximativement à la quantité maximale pouvant dégazer dans le plasma tel qu'estimé précédemment (§ 3.3) à la différence que le dégazage tend à s'estomper avec le temps, alors qu'ici cette concentration est présente en continu. La figure 4.4.4 présente des images MEB de la surface des échantillons microtomés suivant l'exposition à des plasmas He et He/O₂.

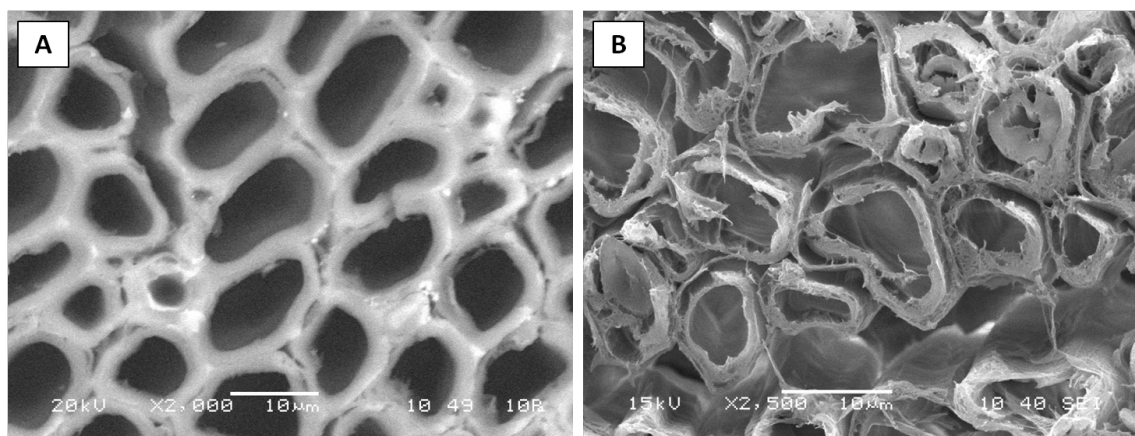


Figure 4.4.4 : Morphologie de surface d'échantillons d'érable à sucre suite à l'exposition à un plasma d'hélium pur (A) ou hélium + 3scm O₂ (B). Le plasma est entretenu par un signal de 4,0kV à 12kHz.

Premièrement, dans le cas d'une exposition à un plasma d'hélium pur (Fig. 4.4.4-A), aucun changement physique n'est observé, un résultat attribuable soit à une absence de quelconque réaction avec le substrat ou encore d'une gravure anisotrope par l'hélium en l'absence d'oxygène ne retirant que la couche superficielle dans le plan de coupe de l'échantillon. En outre, l'espacement entre les trachéides (cellules) est le résultat direct du séchage des couches microtomées suite à leur exposition à l'éthanol pur (§ 2.4). Étant donné qu'une surface exposée à un plasma d'hélium n'est pas modifiée, la figure 4.4.4-A servira de

référence pour une surface non-traitée lors de l'analyse subséquente. La situation change drastiquement lors de l'ajout d'oxygène au plasma d'hélium pur. En effet, une forte proportion des cellules est détruite ou gravée. La figure 4.4.5 présente des agrandissements de différentes trachéides suite à l'exposition à un plasma He/O₂ et l'analyse détaillée de la surface révèle que la portion interne des trachéides (paroi S₂) est détruite, alors que la portion externe (lamelle moyenne) semble moins affectée. Une comparaison avec la figure 4.4.6, présentant la composition chimique des parois cellulaires du bois, révèle que les portions les plus affectées par la présence d'oxygène dans le plasma d'hélium sont constituées d'une plus grande proportion de cellulose ou encore d'une plus faible proportion de lignine et d'hémicelluloses. Ce résultat, en accord avec ceux de Jamali et Evans [8] pour des plasmas de basse pression contenant de la vapeur d'eau, montre que les composés du bois peuvent être gravés en présence d'une faible concentration d'oxygène, mais de manière moins efficace pour la lignine. Pour leur part, Prigent *et al.* [9] ont montré qu'un processus similaire est également possible dans des décharges d'azote ouvertes à l'air ambiant. Dans ce cas particulier, l'interaction entre le plasma d'azote et l'air produit de l'oxyde d'azote (NO) émettant fortement dans l'UV et produisant de l'ozone par photodissociation du O₂. Il en résulte alors une dégradation des hémicelluloses ainsi qu'une précipitation de la lignine. Le mécanisme de gravure du bois par le plasma dont il est question ici, pourrait expliquer partiellement la forte augmentation d'adhésion de la couche mince observée lorsque celle-ci est déposée sur un échantillon non préalablement dégazé (§ 4.4.1). Bien que l'adhésion des couches déposées ne soit pas analysée, une technique de dépôt de couches minces par plasma sur bois suivant une gravure de la surface à récemment été étudiée par Xie et al. [10]. Leurs résultats montrent qu'il est ainsi possible d'obtenir une meilleure hydrophobicité que pour un dépôt sans gravure préalable. Le rôle de la gravure précédent le dépôt serait, du moins en partie, de permettre le contrôle de la rugosité entraînant une augmentation de l'angle de contact mesuré.

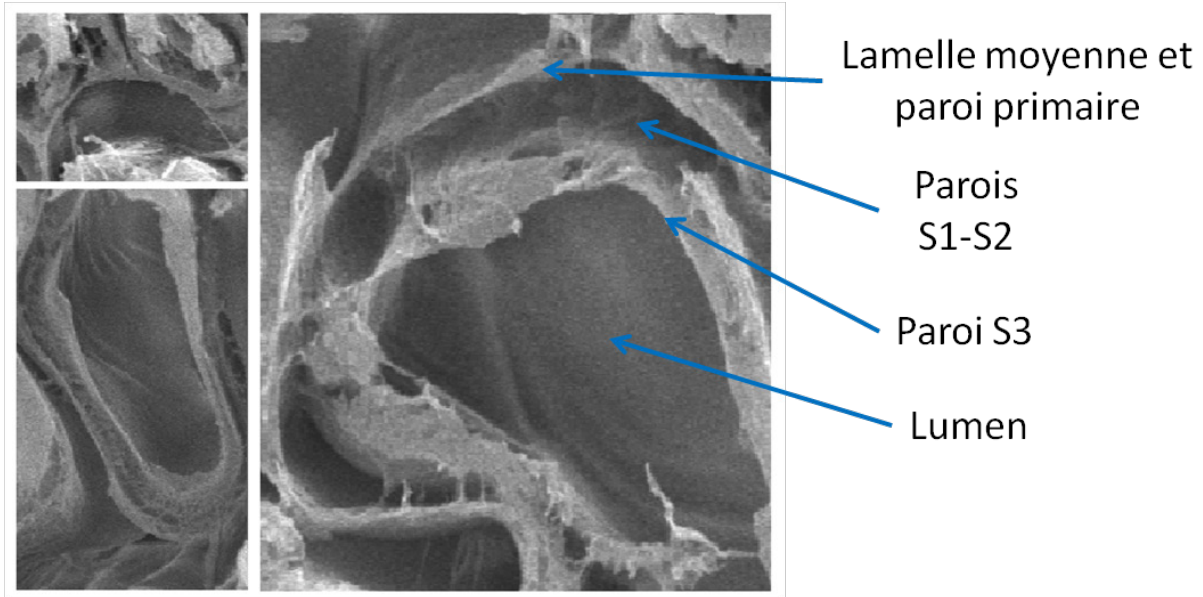


Figure 4.4.5 : Agrandissements de trachéides d'érable à sucre suite à l'exposition à un plasma He/O₂. Les conditions opératoires sont les mêmes que celles de la figure 4.4.4.

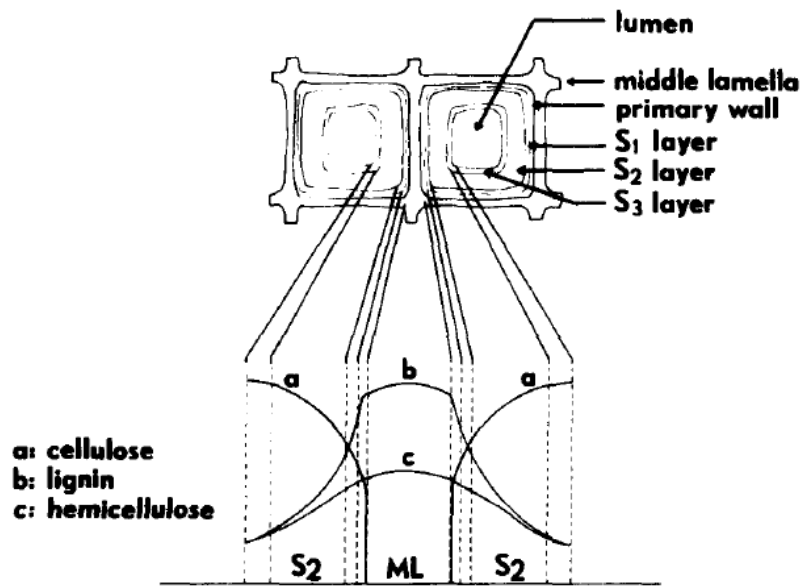


Figure 4.4.6: Composition chimique en cellulose, lignine et hémicelluloses des parois cellulaires du bois. Tiré de [11].

Suite à l'étude de surfaces exposées à des plasmas He et He/O₂, des analyses de surface analogues ont été effectuées pour des échantillons exposés à des plasmas He/HMDSO employés pour le dépôt de couches minces hydrophobes. Dans ce cas, une quantité de 20 ppm de HMDSO est injectée au gaz vecteur de la même manière que pour les dépôts de couches minces sur des morceaux de bois massifs (§ 4.2 et 4.3). Les conditions opératoires de la DBD sont les mêmes que celles employées pour les plasmas He et He/O₂. La morphologie de surface d'un échantillon suivant un dépôt de 10 minutes et de 60 minutes est présenté aux figures 4.4.7 A et B respectivement.

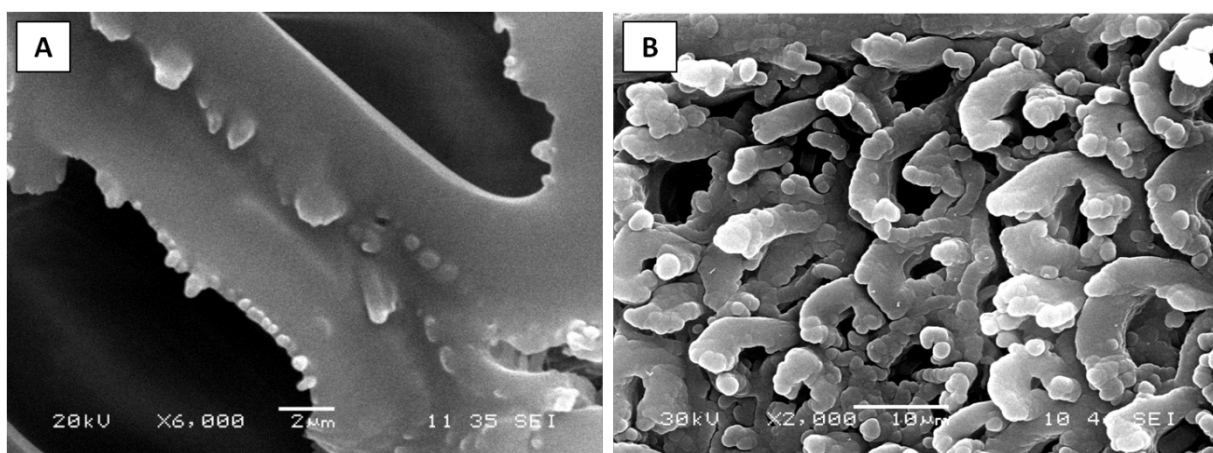


Figure 4.4.7 Morphologie de surface d'échantillons d'érable à sucre suite à l'exposition à un plasma d'hélium contenant 20 ppm de HMDSO (A) pendant 10 minutes, (B) pendant 60 minutes. Les conditions plasma sont les mêmes que celles de la figure 4.4.4.

La structure du dépôt de 10 minutes révèle que celui-ci se produit initialement en bordure des cellules, alors qu'après 60 minutes la grande majorité de la structure cellulaire est recouverte, hormis les lumens qui ne sont jamais complètement recouverts. Le dépôt final est de type colonnaire et globuleux. Ceci conserve une certaine rugosité de surface, permettant alors d'accroître le caractère hydrophobe de la surface ainsi traitée. Puisqu'à la base le bois est un matériau extrêmement rugueux, cette rugosité supplémentaire n'est pas inopportune. La figure 4.4.8 présente la morphologie de surface d'une couche microtomée exposée à un plasma He/HMDSO pendant 60 minutes également, mais sur laquelle sont présents des vaisseaux, beaucoup plus larges que les trachéides adjacentes. En effet, le diamètre des vaisseaux pour

l'érable à sucre est de l'ordre de 50-100 μm , alors qu'il est généralement inférieur à 10 μm dans le cas des trachéides. L'agrandissement de cette zone permet alors de constater que peu, voire aucun, dépôt n'a lieu dans le volume du bois, c'est-à-dire que le dépôt se fait exclusivement en surface.

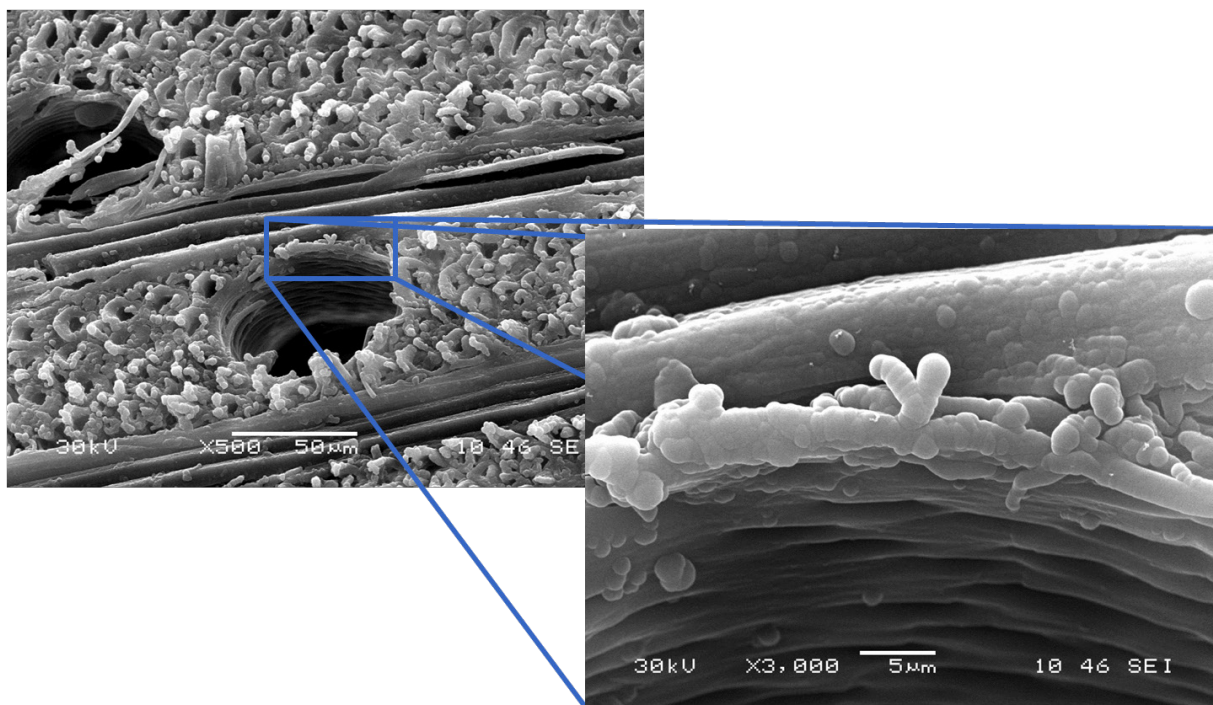


Figure 4.4.8 : Morphologie de surface d'échantillons d'érable à sucre près des vaisseaux suite à l'exposition à un plasma d'hélium contenant 20 ppm de HMDSO. L'agrandissement montre l'absence de dépôt à l'intérieur du vaisseau ou dans le « volume » de l'échantillon. Les conditions plasma sont les mêmes que celles de la figure 4.4.4.

4.5. Conclusion

L'analyse présentée dans ce chapitre montre que l'application des plasmas à la pression atmosphérique est très prometteuse dans l'optique de fonctionnaliser diverses surfaces en bois afin de leur conférer de nouvelles propriétés. D'une part, des couches minces hydrophobes stables ont été déposées avec succès sur des échantillons d'érable à sucre et d'épinette noire. Les analyses de surface ont révélé que la faible mouillabilité de surface observée par les angles de contact élevés ($\sim 140^\circ$) résulte du dépôt de groupements hydrophobes $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-O}-(\text{SiCH}_3)_2$,

$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ et $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ suite à l'exposition à des plasmas He/HMDSO. D'autre part, les dépôts réalisés dans des plasmas N_2 /HMDSO en présence de substrats de bois non dégazés ont permis d'étudier l'impact du dégazage sur la dynamique de la décharge et également sur les propriétés des couches ainsi produites. Au niveau du plasma, ce phénomène a pour effet de faire passer la décharge homogène vers un régime filamentaire, une conséquence attribuée à la désexcitation collisionnelle des métastables requis pour le maintien de la décharge en régime homogène. En ce qui concerne les couches déposées en présence de dégazage, l'apport en espèces oxygénées (O_2 , OH, H_2O) au début du procédé produit des couches de type SiO_x initialement et au fur et à mesure que l'effet de dégazage s'estompe, la composition chimique de la couche tend vers SiOCH_x . Ce procédé permet donc de produire une couche multifonctionnelle en une seule étape puisque les sous-couches SiO_x présentent généralement des propriétés barrières à l'eau et à l'humidité, alors que la couche déposée par-dessus est anti-UV et hydrophobe. Ce procédé possède également l'avantage de déposer une couche ayant une meilleure adhésion sur le substrat. Finalement, l'analyse exploratoire des dépôts sur couches microtomées a révélé que la présence d'oxygène grave et endommage les cellules du bois, même pour de faibles concentrations et que les dépôts ne se font qu'en surface sans pénétrer dans le cœur des échantillons.

Bibliographie du chapitre IV

1. Scopece, P., *et al.*, *SiO_x-Based Gas Barrier Coatings for Polymer Substrates by Atmospheric Pressure Plasma Jet Deposition*. *Plasma Processes and Polymers*, 2009. **6**(S1): p. S705-S710.
2. Leterrier, Y., *Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers*. *Progress in Materials Science*, 2003. **48**: p. 1-55.
3. Agres, L., *et al.*, *Oxygen Barrier Efficiency of Hexamethyldisiloxane and Oxygen Plasma Deposited Coating*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996. **61**: p. 2015-2022.
4. Amberg-Schwab, S., *et al.*, *Inorganic-Organic Polymers with Barrier Properties for Water Vapor, Oxygen and Flavors*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1998. **13**(1): p. 141-146.
5. Erlat, A.G., *et al.*, *SiO_x Gas Barrier Coatings on Polymer Substrates : Morphology and Gas Transport Considerations*. *J. Phys. Chem. B*, 1999. **103**: p. 6047-6055.
6. Levasseur, O., *et al.*, *Role of substrate outgassing on the formation dynamics of either hydrophilic or hydrophobic wood surfaces in atmospheric-pressure, organosilicon plasmas*. *Surface and Coatings Technology*, 2013. **234**: p. 42-47.
7. *ASTM Standard D-4541-02, "Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers"*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002.
8. Jamali, A. et P.D. Evans, *Etching of wood surfaces by glow discharge plasma*. *Wood Science and Technology*, 2011. **45**(1): p. 169-182.
9. Prégent, J., *et al.*, *Determination of active species in the modification of hardwood samples in the flowing afterglow of N₂ dielectric barrier discharges open to ambient air*. *Cellulose*, 2015. **22**(1): p. 811-827.
10. Xie, L., *et al.*, *Creation of superhydrophobic wood surfaces by plasma etching and thin-film deposition*. *Surface and Coatings Technology*, 2015. **281**: p. 125-132.
11. Feist, W.C. et D.N.S. Hon, *Chemistry of Weathering and Protection (chapt 11)*, in *Chemistry of Solid Wood*, R.M. Rowell, Editor. 1984, American Chemical Society: Washington, DC. p. 401-451.

Chapitre V – Revêtements fluorocarbonés déposés sur bois par DBD en configuration de jet de post décharge

5.1. Introduction

Les deux précédents chapitres ont mis l'emphase sur la caractérisation des plasmas à la pression atmosphérique et l'ajout d'un précurseur organosilicié à ces décharges ayant pour objectif le dépôt de couches minces réduisant la mouillabilité de surfaces en bois. Les résultats très prometteurs obtenus montrent bien que le recours aux plasmas peut mener à des surfaces d'apparence naturelle tout en présentant une hydrophobicité accrue et une excellente stabilité dimensionnelle. Toutefois, les revêtements ont été obtenus dans des réacteurs sous atmosphère contrôlée et en insérant les substrats directement dans le plasma. Ceci, comme nous l'avons montré, peut engendrer des perturbations non négligeables aux propriétés physico-chimiques du plasma, et donc, à la dynamique de croissance. Afin de s'affranchir de ces deux contraintes, nous présentons dans ce dernier chapitre une étude exploratoire de dépôts par DBD en jet dans l'azote ou l'argon dans lequel est injecté de l'octafluoropropane (C_3F_8). Ce composé a été choisi pour son caractère non toxique et sa facilité d'utilisation. Finalement, cette étude permet de s'approcher d'un procédé industriel de traitement en ligne pouvant traiter de plus grandes surfaces.

5.2. Article 6: Dépôt de revêtements hydrophobes par post décharge à la pression atmosphérique

Les résultats sont présentés ci-dessous sous la forme d'un article intitulé : « **Deposition of fluorocarbon groups on wood surfaces using the jet of an atmospheric-pressure dielectric barrier discharge** » par O. Levasseur, M. Vlad, J. Profili, N. Gherardi, A. Sarkissian et L. Stafford, soumis à Wood Science and Technology, 2016.

Deposition of fluorocarbon groups on wood surfaces using the jet of an atmospheric-pressure dielectric barrier discharge

O. Levasseur¹, M. Vlad², J. Profili³, N. Gherardi^{3,4}, A. Sarkissian⁵ and L. Stafford^{4*}

¹Département de Physique, Université de Montréal, Montréal (Québec) H3C 3J7, Canada

²FPIInnovations – Division des Produits du Bois, Québec (Québec) G1P 4R4, Canada

³Université de Toulouse, UPS, INPT, LAPLACE, F-31062 Toulouse Cedex 9, France

⁴CNRS, LAPLACE, F-31062 Toulouse Cedex 9, France

⁵Plasmionique, Varennes (Québec), J3X 1S2

Abstract

This work reports the functionalization of sugar maple (*Acer saccharum*) wood surfaces following exposure to the jet of an atmospheric-pressure dielectric barrier discharge operated in either Ar or N₂ with C₃F₈ (octafluoropropane) as the growth precursor. Analyses of the current-voltage characteristics (I-V) revealed a filamentary behaviour in all conditions. While more intense current peaks were observed after addition of C₃F₈ in Ar, a decrease in the discharge current was seen in N₂/C₃F₈ plasmas. Optical emission spectroscopy showed the apparition of a CF₂⁺ continuum and CF₂ rovibrational bands between 225 and 350 nm with increasing applied voltage and precursor concentration in the Ar plasmas; a feature ascribed to an increase of the number densities of plasma-generated C₃F₈ fragments. In such conditions, water contact angle (WCA) measurements indicated that freshly-sanded wood samples became highly hydrophobic, with WCAs in the 140° range and excellent dimensional stability for a period of up to 125 days.

* Corresponding author: luc.stafford@umontreal.ca

X-ray photoelectron spectroscopy revealed that such behaviours result from the deposition of highly hydrophobic CF_x groups on the surface. On the other hand, no increase in surface hydrophobicity was observed following exposure to the jet of $\text{N}_2/\text{C}_3\text{F}_8$ plasmas, probably due to their much lower precursor fragmentation levels.

Keywords: Atmospheric-pressure plasmas, plasma jets, dielectric barrier discharges, fluorocarbon plasmas, functional coatings, wood.

1. Introduction

Following the swift development of atmospheric-pressure plasma sources and their rapidly evolving fundamental understanding (Massines *et al.* 2009; Massines *et al.* 2012; Chirokov *et al.* 2005), a lot of attention has been dedicated to the use of such plasmas for materials and nanomaterials processing. For the treatment of heat-sensitive materials such as polymers, many plasma configurations have been studied, including dielectric barrier discharges (DBDs) and plasma jets (Liu *et al.* 2004; Borcia *et al.* 2006; Noeske *et al.* 2004; Cheng *et al.* 2006). From the more “traditional” applications, materials and nanomaterials processing techniques based on atmospheric-pressure plasmas have recently evolved towards more complicated substrates such as wood in order to protect its surface against natural ageing and/or weathering. In many cases, plasma treatments were found to increase the surface wettability and/or adhesion properties of wood substrates (Wascher *et al.* 2014; Busnel *et al.* 2010; Potočnáková *et al.* 2013; Riedl *et al.* 2014). However, most modifications are short-lived due to the highly dynamic nature of the wood’s extractives that migrate back to the surface, thus restoring its initial properties (Riedl *et al.* 2014; Podgorski *et al.* 2000; Odrášková *et al.* 2008; Abbasipour *et al.* 2012).

More permanent solutions based on the growth (not necessarily with plasmas) of functional, nanostructured coatings on wood were also explored. For example, it was shown that Si- and F-based compounds, whether in gas or in liquid phase, are good candidates for hydrophobization of wood surfaces (Sèbe and Brook 2001; Mai and Militz 2004; Podgorski *et al.* 2001; Donath *et al.* 2006; Hsieh *et al.* 2011). In Odrášková *et al.* (2007), Avramidis *et al.* (2009), Levasseur *et al.* (2012) and Bente *et al.* (2004), thin hydrophobic layers were deposited on wood and wood-based surfaces using organosilicon precursors injected in the plasma reactor for plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD). However, as demonstrated by Podgorski *et al.* (2001) for Scot pine wood samples, fluorinated-based precursors should yield better water permeability than organosilicon compounds. While fluorinated gases such as SF₆ and C_xF_y compounds are routinely used in the semiconductors industry for deposition and etching of thin films, very few publications have examined the PECVD of fluorinated coatings on wood surfaces. In addition, most of these studies are based on plasmas at low pressure

(Podgorski *et al.* 2000; Poaty *et al.* 2012; Xie *et al.* 2015; Setoyama 1996; Zanini *et al.* 2008), which are incompatible with the high volumes and large throughputs required by the wood industry.

In this work, we explore the plasma deposition dynamics of fluorocarbon-based, functional coatings on wood using DBDs at atmospheric pressure. In contrast to most studies relying on direct plasma exposure to plane-to-plane DBDs for PECVD, wood samples were placed on a conveyer and exposed to the jet of the plane-to-plane DBD to simulate industrial conditions. Such configuration is expected to yield much more uniform layers than the ones obtained by overlapping very small deposition zones as in tubular, atmospheric-pressure plasma jets.

2. Experimental setup

2.1. Plasma source and diagnostics

The experimental setup used in this work is a high-flow, plane-to-plane dielectric barrier discharge (ATMOS, Plasmionique Inc.). A schematic is shown in Figure 1 (all details on this reactor can be found in Busnel *et al.* (2010) and Prégent *et al.* (2015a)). The plasma is created between two metallic, quartz-covered electrodes (dielectric thickness: 0.5 mm, electrode surface: 285 cm²) open to ambient air. Both electrodes are water-cooled to prevent heating; this is an important feature for discharges operated in a filamentary regime (see below). For all experiments, the inter-electrode gas gap was set to 1.4 mm. The discharge was sustained by an alternating current generator (GW Instec GAG810) producing a sinusoidal electrical function at 9 kHz. The signal is then fed to the input of an amplifier (ALC AL-1400-HF-A) providing sufficient power to sustain the discharge under atmospheric-pressure conditions. For experiments realized in argon (UHP grade), the peak-to-peak voltage applied between the two electrodes was set to either 7.5 or 10 kV_{pk-pk} while for those performed in nitrogen (UHP grade), it was fixed to 20 kV_{pk-pk}. To ensure enough time for plasma-generated species to reach the sample surface located downstream of the plasma reactor, the argon and nitrogen mass flow rates were set and kept constant at 50 Standard Liters per Minute (SLPM) and only the precursor flow rates were adjusted to obtain the given precursor concentrations. For the same reason, the

conveyer running under the DBD jet was set such that the wood samples were located at 0.5 mm from the DBD outlet (see Fig. 1). C_3F_8 (UHP grade) was used as the growth precursor for PECVD. It was injected in the system using a mass flow controller connected to a small chamber where it was mixed with either Ar or N_2 before entering the discharge zone.

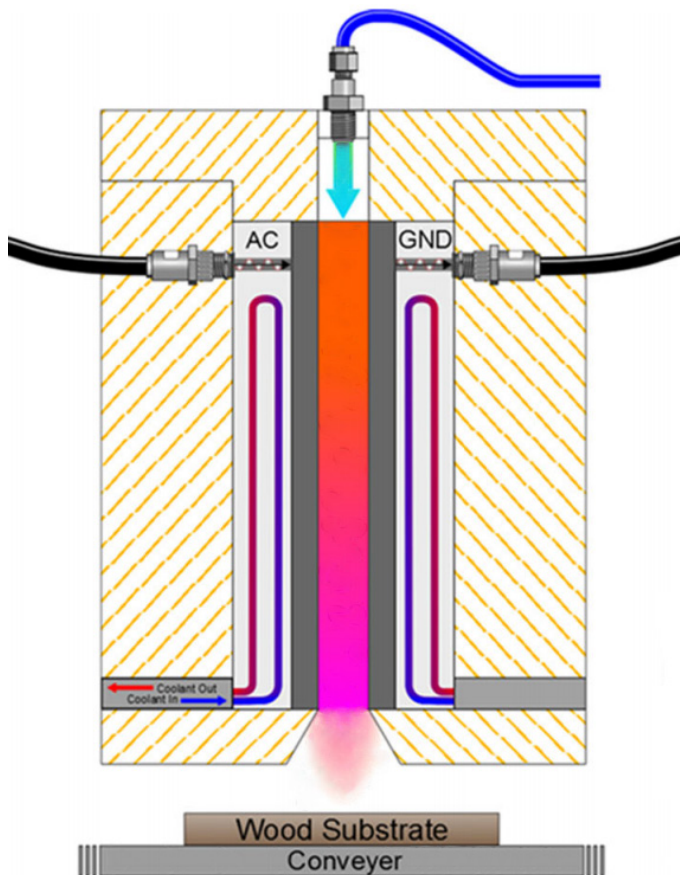


Figure 1: Schematics of the plane-to-plane dielectric barrier discharge used in this work. The system is open to ambient air.

In this work, plasma treatments were performed on sugar maple (*Acer saccharum*) wood samples. All samples were 2 mm-thick and 70×115mm in size. They were all cut from the same board and stored under controlled atmosphere prior to plasma exposure. Immediately before plasma treatment, each substrate was sanded using 120-grit paper to “standardize” the surface and to remove surface extractives.

Ar/C₃F₈ and N₂/C₃F₈ plasmas were analyzed through current-voltage (I-V) characteristics. The high-voltage applied to the electrodes was measured using a Tektronix P6015A probe and recorded on a Tektronix TDS 2012B oscilloscope. A Rogowski coil was used to obtain the current. Optical emission spectroscopy (OES) was also performed, with the optical fibre placed on the conveyer with the tip pointing towards the inter-electrode gap. Light emission was recorded with two Avantes spectrometers, one scanning from 200 to 720 nm (AvaSpec-2048x14) and the other one scanning from 720 to 900nm (AvaSpec-3648-2). Both spectrometers were coupled to analyze the plasma emission between 200 and 900 nm with a spectral resolution (full width at half maximum) of about 0.4 nm between 200 and 720 nm and 0.2 nm between 720 and 900 nm. Since it was impossible to accommodate optical imaging tools space-wise, no other lens or camera were used in this setup.

2.2. Surface characterization

Before and following each treatment to the jet of the DBD, the surface of the wood samples was characterized by static water contact angle (WCA) measurements using a Biolin Scientific Theta goniometer (deionised water droplets of 3 μ L in volume). In order to obtain reliable data, since wood surfaces are highly inhomogeneous, even after sanding and plasma treatment, the results presented are an average of at least 5 measurements obtained on different parts of the surface. Analysis of the surface chemistry was realized by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) using an ESCALAB 3 MKII device from VG Scientific. The photoelectron emission spectra were recorded using Mg K α radiation from a monochromatised source and the analysis spot was approximately 2 mm in size. The pass energy was fixed at 20 eV with an energy step size of 0.05eV. The background signal was removed using the Shirley method taking into account the transmission function of the analyser. The binding energy scale was established by referencing the C1s value of carbon at 285 eV.

3. Results and discussion

3.1. Plasma properties

Current-voltage characteristics from argon and nitrogen discharges (with and without the C_3F_8 precursor) are presented in Figure 2. It is worth mentioning that the curves represent the measured current and are thus a sum of the capacitive current associated with the sinusoidal portion of the applied voltage and the discharge current. This latter one can consist of either one broad (homogenous regime) or several narrow and randomly distributed current peaks (filamentary regime) per half cycle of the oscillating voltage. Over the range of experimental conditions investigated, the argon discharge reveals multiple discharge current peaks varying from one cycle to the other; this is typical of a filamentary regime (Gherardi *et al.* 2000; Fanelli *et al.* 2010). This result is expected for Ar since a Penning mixture is required to operate in glow-mode (Gherardi *et al.* 2000; Massines *et al.* 2005). In the case of N_2 , the discharge is much less filamentary. While discharges operated in nominally pure N_2 can often be operated in a homogenous regime (Townsend discharge), filamentary conditions generally appear in presence of small amounts of O_2 in the N_2 gas (Gherardi *et al.* 2000).

Following the addition of C_3F_8 , argon and nitrogen discharges react differently as highlighted by Figure 2 B and D. Indeed, the Ar discharge shifts to a highly filamentary regime with multiple and intense current peaks; this is typically observed when molecular gases are injected in DBDs operated in noble gases. On the other hand, for N_2 discharges, the discharge current further decreases upon addition of C_3F_8 such that it becomes hardly detectable with respect to the displacement current. Such low discharge current, and thus low electron number densities, will most likely hinder the precursor fragmentation. We will come back to this point later on.

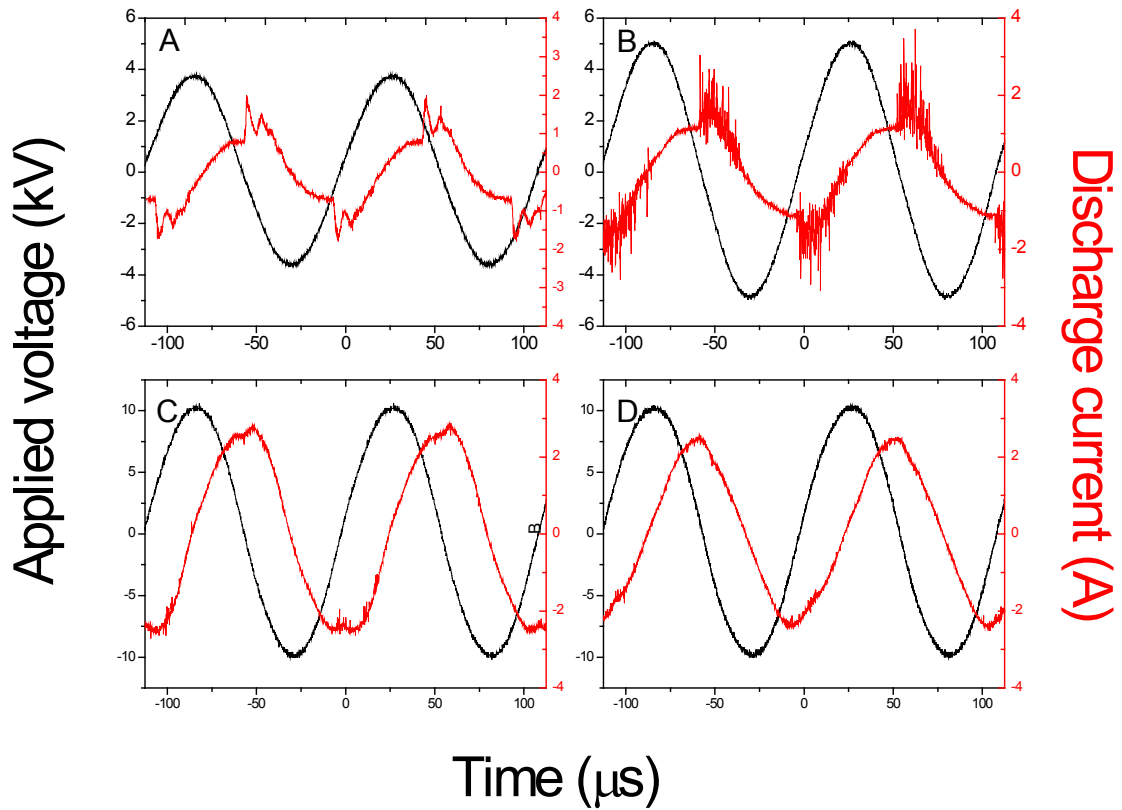


Figure 2: Current-voltage characteristics from (A) a pure argon discharge (7.5kV), (B) an Ar discharge with 1.9% C₃F₈ (10kV), (C) a pure N₂ discharge (20kV) and (D) a N₂ discharge with 1.9% C₃F₈ (20kV). Operating frequency is set at 9 kHz in all cases.

It is worth mentioning that for experiments relying on direct plasma exposure (not in this study), operation of the discharge in filamentary conditions can be problematic to achieve homogenous coatings over the whole substrate surface. In our set-up, however, the deposition dynamics is driven by active species pushed downstream by the high gas flows such that the homogeneity of the film is not really sensitive to the discharge regime. Over the range of experimental conditions investigated, charged species are expected to play a minimal role such that the jet-wood interaction is expected to be dominated by neutral species impinging onto the wood substrate. These aspects were discussed in Prégent *et al.* (2015a).

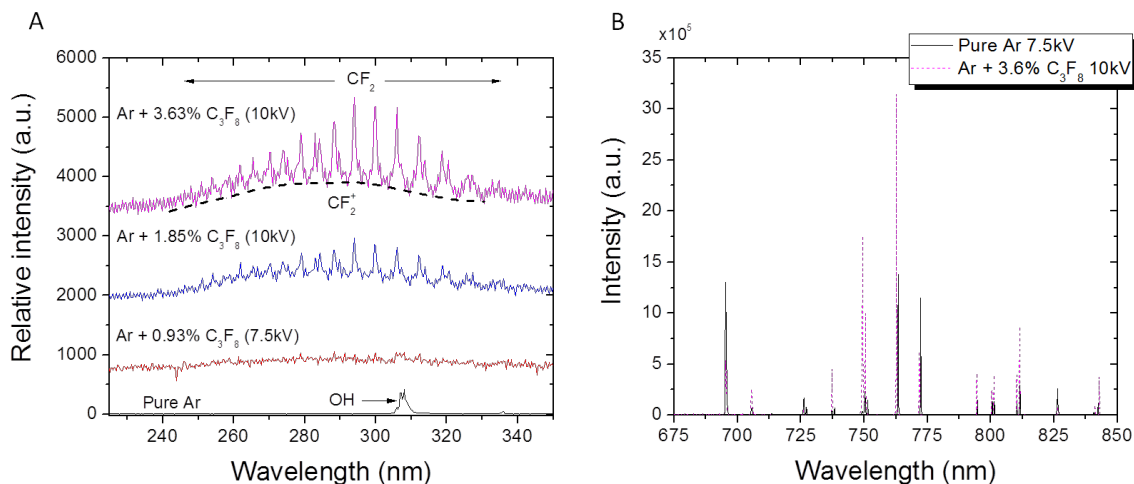


Figure 316: A: Optical emission spectrum in the 225 – 350 nm region for an Ar discharge with C_3F_8 concentrations ranging from 0 to 3.6%. The applied voltage is either 7.5 or 10 kV. **B:** Optical emission spectrum in the 675 – 850 nm region for Ar and Ar + 3.6% C_3F_8 discharges. Operating parameters are the same than Fig. 3A.

Figure 3A shows a close-up of the OES spectrum from Ar/ C_3F_8 plasmas in the 225 to 350 nm wavelength range. For nominally pure Ar discharges, the only emission visible comes from the OH system at 309 nm that can be ascribed to the presence of humidity linked to the open-air configuration. Injection of small quantities of C_3F_8 in the Ar plasma almost completely quenches the emission from OH. At low applied voltages, no significant emission from CF fragments is observed, probably due to the very low fragmentation rates. By increasing the applied voltage (and also the precursor concentration), Fig. 3A reveals, in addition to presence of CF_2 rovibrational bands, the apparition of a wide continuum that can be ascribed to CF_2^+ (Fanelli *et al.* 2007; Fanelli *et al.* 2008). Such features are consistent with a significant fragmentation of the precursor.

The optical emission from Ar/ C_3F_8 plasmas between 675 and 850 nm is presented in Figure 3B (to avoid over encumbering the figure, OES data for median precursor concentrations are not shown). In both Ar and Ar/ C_3F_8 plasmas, only the typical Ar emission lines from the 4p-to-4s transitions are observed. In particular, it is worth highlighting that no fluorine emission lines were recorded, suggesting that the fragmentation of C_3F_8 mostly leads to large CF_x groups;

this is in sharp contrast with low-pressure plasma conditions for which F emission lines are routinely observed and used to monitor F number densities. Figure 4 presents OES analysis in the case of N_2/C_3F_8 discharges. As expected, the nominally pure N_2 discharge is dominated by the rovibrational bands from the second positive system of N_2 ($C^3\Pi_u-B^3\Pi_g$) in the 300-550 nm range and from the NO system $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (Prégent *et al.* 2015a). In sharp contrast with the OES data obtained for Ar/ C_3F_8 plasmas, neither the CF_2 bands nor the CF_2^+ continuum could be observed around 290 nm. Similar to what is typically observed in organosilicon-containing N_2 plasmas (Trunec *et al.* 2004), emission of the CN system at 388 nm ($B^2\Sigma, v'=0 \rightarrow X^2\Sigma, v''=0$) is present after incorporation of C_3F_8 in the nominally pure nitrogen discharge. However, despite the high probabilities for spontaneous emission of the CN system, the corresponding emission intensities are very small, suggesting very low precursor fragmentation levels. The presence of NO emission in the 200-300 nm wavelength range is typical of N_2 discharges under open-air configurations (Prégent *et al.* 2015a).

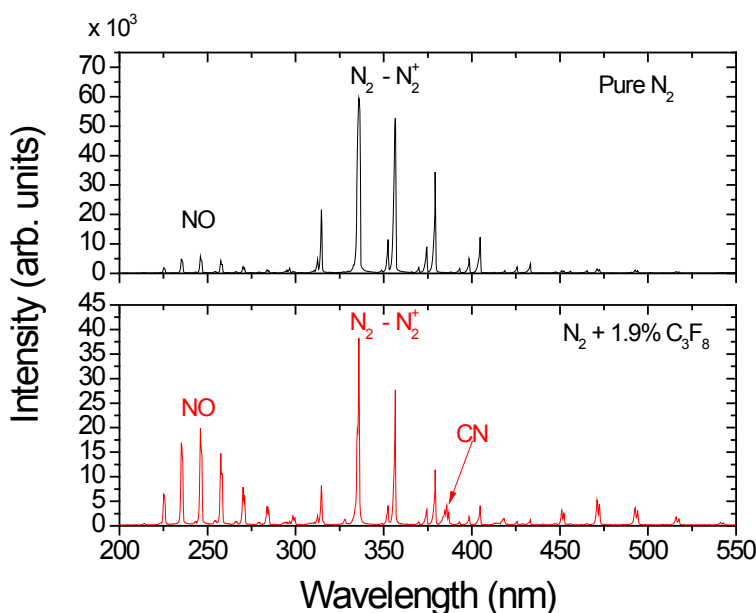


Figure 4 : Optical emission spectrum from a nominally pure N_2 discharge in the 200 – 550 nm region. Influence of precursor injection (1.9% C_3F_8) is also shown.

3.2. Surface analysis

Figure 5 shows the surface wettability of sugar maple wood samples following their exposure to the jet of the plane-to-plane DBD operated in Ar/C₃F₈. The results for a freshly-sanded-but-untreated surface are also shown for comparison. Uncertainty of water contact angle measurements is usually relatively high for untreated wood surfaces and around 3° after plasma treatment. However, in favor of better clarity, error bars were omitted from Figure 5 and following. WCAs were recorded as a function of time after contact between the water droplet and the surface. It is worth mentioning that the highly hydrophilic behavior of freshly-sanded sugar maple surface increases after exposure to the nominally pure argon plasma. Indeed, even though initial contact angles are similar, the water uptake time is drastically faster after exposure to the argon plasma. This result is consistent with previous reports that have demonstrated that plasmas operated in noble gases (without precursors) mostly remove the weak boundary layer, leading to more wettable wood surfaces (Busnel *et al.* 2010; Potočňáková *et al.* 2013; Prégent *et al.* 2015b).

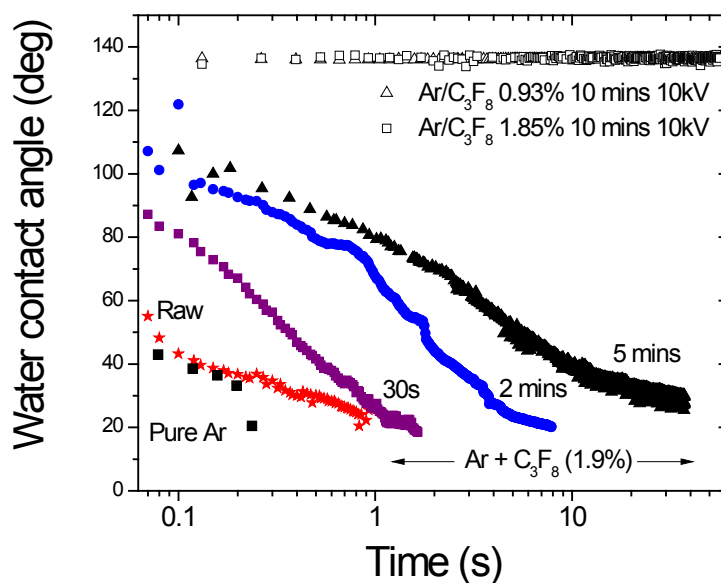


Figure 5: Wettability with water of sugar maple wood surfaces following exposure to Ar and Ar/C₃F₈ plasmas for various precursor concentrations and applied voltages. Values for a freshly sanded wood sample are also shown for comparison.

After addition of C_3F_8 to the nominally pure argon plasma at low applied voltage (7.5 kV), WCA values slowly rise with plasma exposure time. However, the wood surfaces exposed to the plasma for 5 minutes still present a hydrophilic behaviour, with the water droplet being fully absorbed in less than 1 minute. On the other hand, as previously shown by OES analysis, an increase of the applied voltage from 7.5 to 10 kV leads to higher precursor fragmentation levels, giving rise to the apparition of the CF_2 bands and CF_2^+ continuum (see Fig. 3A). As shown in Fig. 5, this change in the plasma properties is reflected in the coatings that show highly hydrophobic surfaces, even for lower C_3F_8 concentrations. In such conditions, WCAs values are in the 140° range and remains stable for at least 2 minutes after the water drop. By increasing the precursor concentration from 0.9 to 3.6% did not result in any significant increase of the WCAs. In order to confirm that the surface analysis presented above results from a deposition of plasma-generated fragments and not simply from a condensation of the gaseous precursor on the surface of the wood samples, experiments were conducted with the gas flowing but without any voltage applied to the electrodes (plasma off). No surface modification was observed (WCA values were identical to those of freshly-sanded samples), indicating that plasma fragmentation of the precursor is crucial to the formation of hydrophobic layers. In contrast to our previous studies, where the wood samples were in direct contact with the plasma, similar results are expected for all wood species in the present case. Indeed, the influence of the wood substrate mostly drives the outgassing dynamics of effluents (including humidity) from the wood sample during plasma treatment, as underlined in Levasseur *et al.* (2013) and in the case of direct plasma exposure, it could also lead to discharge localisation phenomena (Levasseur *et al.* 2014). Over the range of experimental conditions examined, since the substrate is only exposed to the plasma jet, both outgassing and localization phenomena are expected to be minimal.

To assess the ageing behavior of the layers obtained using the jet of Ar/C_3F_8 plasmas, the samples were put under uncontrolled atmospheric conditions for up to 125 days following the plasma treatment. Figure 6 compares the surface wettability of sugar maple samples treated for low and high precursor concentrations in the Ar/C_3F_8 plasmas. Ageing of the sanded surface is also shown for comparison. For those samples, a slight increase of the surface wettability appears after 125 days. This behavior was widely documented in the literature (see, for example, Hardy *et al.* (2015)) and is associated with the migration of wood extractives to the topmost

surface upon ageing. For wood samples treated by Ar/C₃F₈ plasmas, no change in the WCA values was observed for both low and high precursor concentrations, indicating that the plasma-deposited layers exhibit large dimensional stability on sugar maple wood samples.

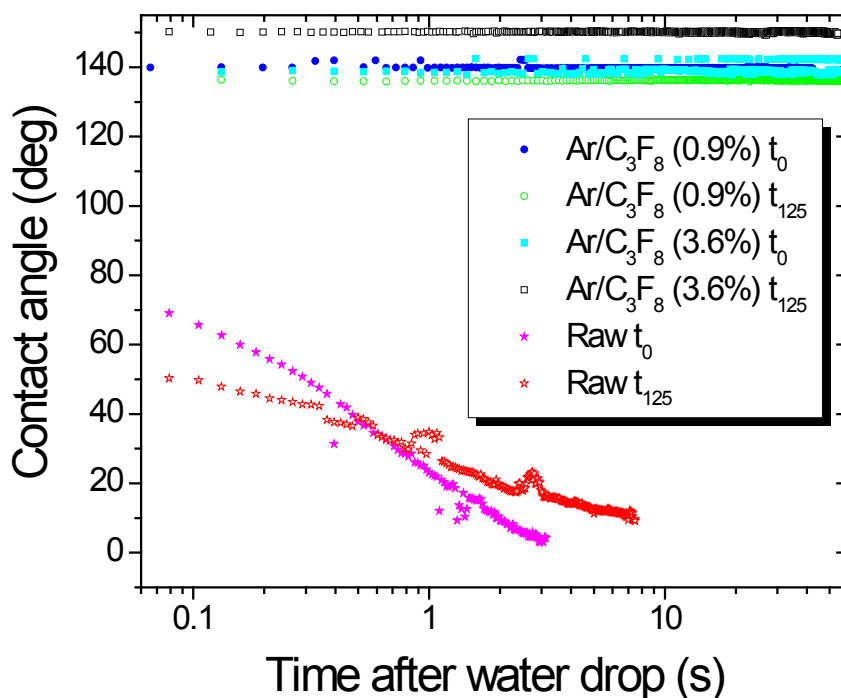


Figure 6: Wettability with water of sugar maple wood surfaces following uncontrolled ageing. The results are shown for samples treated by Ar/C₃F₈ plasmas at low (0.9%) and high (3.6%) precursor concentrations. Values for raw and aged-raw wood surfaces are also shown for comparison.

Similar treatments were performed for plasmas operated in N₂/C₃F₈ gas mixtures. The results are presented in Fig. 7. In contrast to the results obtained in Ar/C₃F₈ plasmas, no significant change in the surface wettability was observed between treated and untreated sugar maple samples. This most likely results from the lower precursor fragmentation levels in such conditions; this result is consistent with the important decrease of the discharge current after addition of C₃F₈ to the N₂ discharge (Fig. 2) and the absence of any significant emission from fluorocarbon compounds (Fig. 4).

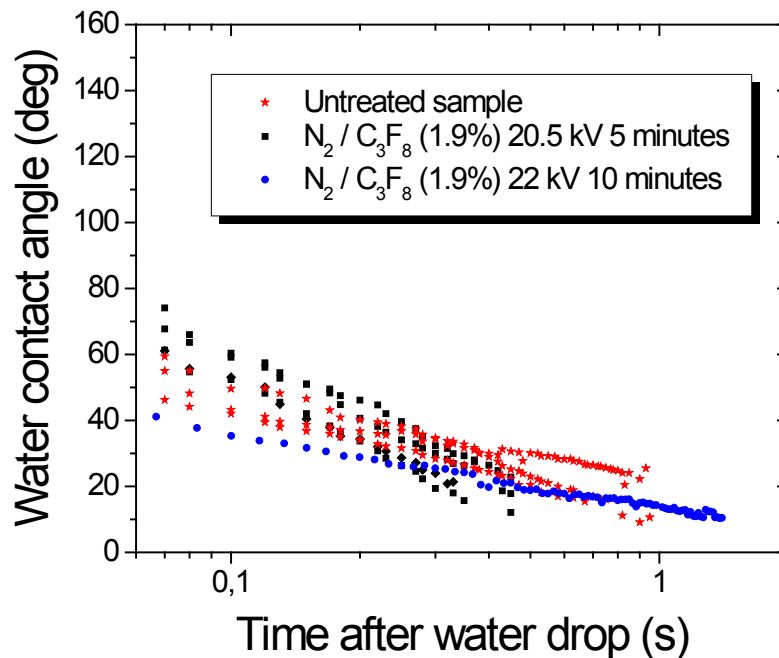


Figure 7: Wettability with water of sugar maple wood surfaces following exposure to N₂/C₃F₈ plasmas. Values for a freshly sanded sample are also shown for comparison.

XPS analysis was performed on wood surfaces exposed to the jet of DBDs operated in Ar/C₃F₈ gas mixtures. Figure 8 presents a comparison between the survey spectrum from the raw wood sample and the one exposed to the jet (10 kV, 3.6% C₃F₈). Before plasma treatment, two main peaks are present around 285 and 530 eV due to C 1s and O 1s respectively. The overall chemical composition is 12% O and 88% C. Similar values were reported in Prégent *et al.* (2015a) for sugar maple. After treatment, a new peak appears around 685 eV due to F 1s; this feature is expected after deposition of a fluorocarbon coating. The chemical composition becomes 25% O, 25% F and 50% C.

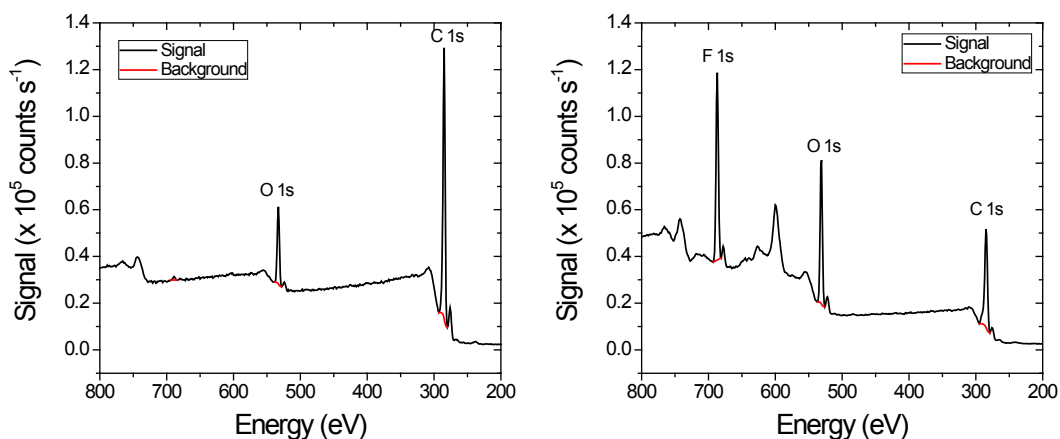


Figure 8: Survey spectra obtained from untreated and plasma-treated sugar maple wood samples. Ar plasma with 3.6% C_3F_8 and an applied voltage of 10 kV.

High-resolution XPS analysis of the C 1s peak is presented in Fig. 9. For untreated wood samples, the peak can be separated into four contributions. The first one around 285.0 eV corresponds to carbon atoms bonded only to carbon and/or hydrogen atoms while the second peak at 286.6 eV is linked to carbon atoms bonded to a single oxygen, except for carboxyl oxygen. The one at 288.6 eV is linked to carboxyl oxygen and to carbon atoms bonded to two non-carboxyl oxygen atoms. Finally, the peak at 289.9 eV corresponds to a carboxyl and a non-carboxyl oxygen. After treatment by Ar/ C_3F_8 , a significant rise in the second peak with respect to the first one is observed due to the presence of C- CF_2 groups. Additional peaks also appear at 291.6 (CF_2) and 293.8 (CF_3).

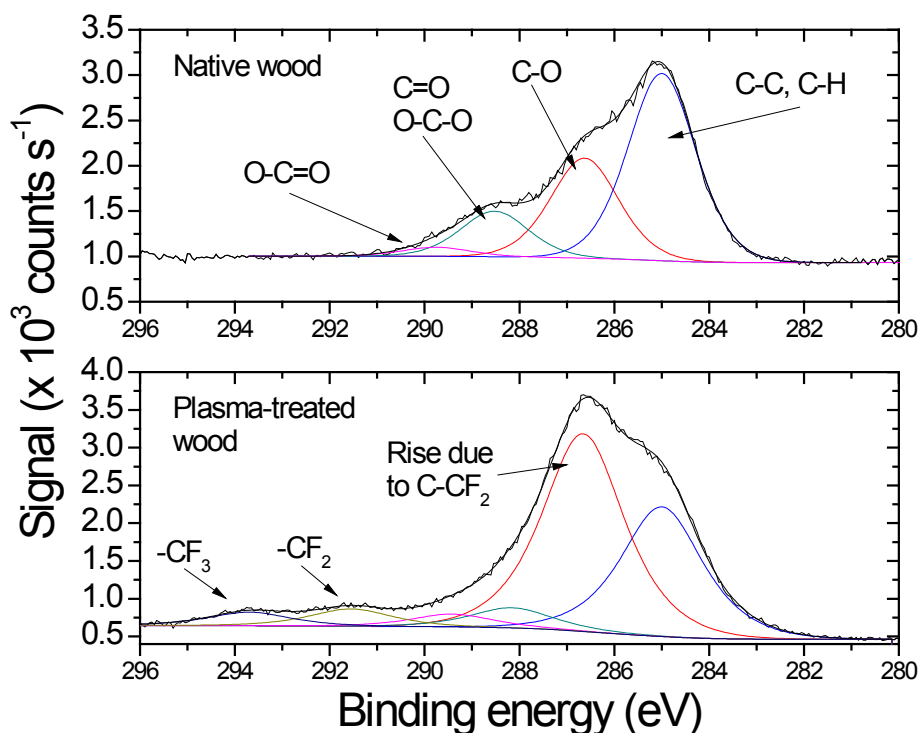


Figure 9: C1s high-resolution spectra obtained from untreated and plasma-treated sugar maple wood samples. Ar plasma with 3.6% C₃F₈ and an applied voltage of 10 kV.

4. Conclusion

The objective of this work was to examine the deposition of thin fluorocarbonated layers on sugar maple substrates using the jet of a plane-to-plane DBD at atmospheric pressure. Two carrier gases were examined: argon and nitrogen. In the case of argon, the incorporation of C₃F₈ to the working gas led to a transition towards a highly filamentary discharge. Analysis of the plasma emission showed the apparition of a broad emission continuum in the region of 250-400 nm ascribed to CF₂⁺ along with rovibrational bands near 280nm due to CF₂. Both features increased with the applied voltage due to high precursor fragmentation levels. On the other hand, in the case of nitrogen, incorporation of C₃F₈ to the discharge did not alter significantly its regime, but led to an important decrease in the discharge current. While highly hydrophobic wood surfaces with excellent dimensional stability over a period of 125 days were obtained after treatment by Ar/C₃F₈ plasmas, no change was observed for treatments realized in N₂/C₃F₈ discharges. This result is consistent with lower fragmentation levels in N₂/C₃F₈ than in Ar/C₃F₈

plasmas. XPS studies have confirmed that the wetting behavior observed after treatment by Ar/C₃F₈ plasmas is mainly due to the presence of highly hydrophobic CF_x groups.

5. Acknowledgments

This work was supported by the National Science and Engineering Research Council (NSERC), the Fonds de Recherche du Québec – Nature et Technologies (FRQNT) and the Association Nationale de la Recherche (ANR). O. Levasseur acknowledges NSERC, the Fonds de Recherche du Québec Nature et Technologies (FRQNT), and FPInnovations for the Industrial Innovation Scholarship.

References

Abbasipour, M., *et al.*, *Wood surface functionalization by means of low-pressure air plasma*. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 2012. **167**(11): p. 814-825.

Avramidis, G., *et al.*, *Plasma treatment of wood and wood-based materials to generate hydrophilic or hydrophobic surface characteristics*. *Wood Material Science and Engineering*, 2009. **4**(1-2): p. 52-60.

Bente, M., *et al.*, *Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure for creating water repellent characteristics*. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 2004. **62**(3): p. 157-163.

Borcia, G., A. Chiper, and I. Rusu, *Using a He + N₂ dielectric barrier discharge for the modification of polymer surface properties*. *Plasma Sources Science and Technology*, 2006. **15**(4): p. 849-857.

Busnel, F., *et al.*, *Modification of Sugar Maple (*Acer saccharum*) and Black Spruce (*Picea mariana*) Wood Surfaces in a Dielectric Barrier Discharge (DBD) at Atmospheric Pressure*. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2010. **24**(8-10): p. 1401-1413.

Cheng, C., Z. Liye, and R.-J. Zhan, *Surface modification of polymer fibre by the new atmospheric pressure cold plasma jet*. *Surface and Coatings Technology*, 2006. **200**(24): p. 6659-6665.

Chirokov, A., A. Gutsol, and A. Fridman, *Atmospheric pressure plasma of dielectric barrier discharges*. *Pure and Applied Chemistry*, 2005. **77**(2): p. 487-495.

Donath, S., H. Militz, and C. Mai, *Creating water-repellent effects on wood by treatment with silanes*. *Holzforschung*, 2006. **60**(1).

Fanelli, F., R. d'Agostino, and F. Fracassi, *Atmospheric Pressure PE-CVD of Fluorocarbon Thin Films by Means of Glow Dielectric Barrier Discharges*. *Plasma Processes and Polymers*, 2007. **4**: p. 797-805.

Fanelli, F., F. Fracassi, and R. d'Agostino, *Fluorination of Polymers by Means of He/CF₄-Fed Atmospheric Pressure Glow Dielectric Barrier Discharges*. *Plasma Processes and Polymers*, 2008. **5**(5): p. 424-432.

Fanelli, F., *et al.*, *Ar/HMDSO/O₂ Fed Atmospheric Pressure DBDs: Thin Film Deposition and GC-MS Investigation of By-Products*. *Plasma Processes and Polymers*, 2010. **7**(7): p. 535-543.

Gherardi, N., *et al.*, *Transition from glow silent discharge to micro-discharges in nitrogen gas*. *Plasma Sources Science and Technology*, 2000. **9**: p. 340-346.

Hardy, J.-M., *et al.*, *Surface free radicals detection using molecular scavenging method on black spruce wood treated with cold, atmospheric-pressure plasmas*. *Applied Surface Science*, 2015. **359**: p. 137-142.

Hsieh, C.-T., B.-S. Chang, and J.-Y. Lin, *Improvement of water and oil repellency on wood substrates by using fluorinated silica nanocoating*. *Applied Surface Science*, 2011. **257**(18): p. 7997-8002.

Liu, C., *et al.*, *Effects of DBD plasma operating parameters on the polymer surface modification*. *Surface and Coatings Technology*, 2004. **185**(2-3): p. 311-320.

Levasseur, O., *et al.*, *Deposition of Hydrophobic Functional Groups on Wood Surfaces Using Atmospheric-Pressure Dielectric Barrier Discharge in Helium-Hexamethyldisiloxane Gas Mixtures*. *Plasma Processes and Polymers*, 2012. **9**(11-12): p. 1168-1175.

Levasseur, O., *et al.*, *Role of substrate outgassing on the formation dynamics of either hydrophilic or hydrophobic wood surfaces in atmospheric-pressure, organosilicon plasmas*, 2013. *Surface & Coating Technologies*, **234**: p. 42-47.

Mai, C. and H. Militz, *Modification of wood with silicon compounds. Treatment systems based on organic silicon compounds - a review*. *Wood Science and Technology*, 2004. **37**(6): p. 453-461.

Massines, F., *et al.*, *Glow and Townsend dielectric barrier discharge in various atmosphere*. Plasma Physics and Controlled Fusion, 2005. **47**(12B): p. B577-B588.

Massines, F., *et al.*, *Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges*. The European Physical Journal Applied Physics, 2009. **47**(2): p. 22805.

Massines, F., *et al.*, *Atmospheric Pressure Low Temperature Direct Plasma Technology: Status and Challenges for Thin Film Deposition*. Plasma Processes and Polymers, 2012. **9**(11-12): p. 1041-1073.

Noeske, M., *et al.*, *Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2004. **24**(2): p. 171-177.

Odraskova, M., *et al.*, *Diffuse coplanar surface barrier discharge assisted deposition of water repellent films from N₂/HMDSO mixtures on wood surface*. in *28th ICPIG, July 15-20*. 2007. Prague, Czech Republic.

Odrášková, M., *et al.*, *Plasma Activation of Wood Surface by Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2008. **28**(2): p. 203-211.

Poaty, B., *et al.*, *Improved water repellency of black spruce wood surfaces after treatment in carbon tetrafluoride plasmas*. Wood Science and Technology, 2012. **47**(2): p. 411-422.

Podgorski, L., *et al.*, *Modification of wood wettability by plasma and corona treatments*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2000. **20**: p. 103-111.

Podgorski, L., *et al.*, *Surface modification of wood by plasma polymerisation*. Pigment and Resin Technology, 2001. **31**(1): p. 33-40.

Potočnáková, L., J. Hnilica, and V. Kudrle, *Increase of wettability of soft- and hardwoods using microwave plasma*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2013. **45**: p. 125-131.

Prégent, J., *et al.*, *Determination of active species in the modification of hardwood samples in the flowing afterglow of N₂ dielectric barrier discharges open to ambient air*. Cellulose, 2015. **22**(1): p. 811-827.

Prégent, J., *et al.*, *Modification of hardwood samples in the flowing afterglow of N₂-O₂ dielectric barrier discharges open to ambient air*. Cellulose, 2015. **22**(5): p. 3397-3408.

Riedl, B., *et al.*, *Effet of Wood Surface Modification by Atmospheric Pressure Plasma on Waterborne Coating Adhesion*. Bioresources, 2014. **9**(3): p. 4908-4923.

Sèbe, G. and M.A. Brook, *Hydrophobization of wood surfaces : covalent grafting of silicone polymers*. Wood Science and Technology, 2001. **35**: p. 269-282.

Setoyama, K., *Surface modification of wood by plasma treatment and plasma polymerization*. Journal of Photopolymer Science and Technology, 1996. **9**(2): p. 243-250.

Trunec, D., *et al.*, *Deposition of thin organosilicon polymer films in atmospheric pressure glow discharge*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2004. **37**(15): p. 2112-2120.

Wascher, R., *et al.*, *Increasing the water uptake of wood veneers through plasma treatment at atmospheric pressure*. European Journal of Wood and Wood Products, 2014. **72**(5): p. 685-687.

Xie, L., *et al.*, *Creation of superhydrophobic wood surfaces by plasma etching and thin-film deposition*. Surface and Coatings Technology, 2015. **281**: p. 125-132.

Zanini, S., *et al.*, *Wood coated with plasma-polymer for water repellence*. Wood Science and Technology, 2008. **42**(2): p. 149-160.

Conclusion et perspectives

L'émergence et l'utilisation de matériaux de substitution, réduisant la part de marché des produits de bois naturel, contraint l'industrie forestière à développer de nouveaux produits à haute valeur ajoutée issus de la forêt afin de diversifier ses champs d'applications et de lui ouvrir de nouveaux marchés. Pour des applications extérieures, ceci pourrait se traduire, par exemple, par de nouveaux traitements de finition pouvant modifier la mouillabilité des surfaces ou encore augmenter leur résistance aux rayons UV et aux attaques biologiques. Parmi l'éventail des approches récentes étudiées pour modifier les propriétés physiques et chimiques du bois, celles faisant appel aux plasmas possèdent l'avantage d'être rapides, souples, relativement écologiques et se prêtant bien à l'automatisation en milieu industriel. Dans ce contexte, les objectifs de recherche de ce travail de thèse étaient divisés en deux volets principaux : d'une part étudier la physique régissant les décharges à barrière diélectrique à la pression atmosphérique en présence de substrat de bois et, d'autre part, étudier les dépôts de couches minces fonctionnelles sur le bois à partir de ces mêmes plasmas.

Pour répondre aux objectifs du premier volet, nous avons d'abord développé un modèle collisionnel radiatif permettant d'extraire la température des électrons dans les DBD d'hélium à partir de mesures de spectroscopie optique d'émission, jetant ainsi les bases des études et analyses subséquentes. En effet, nous avons montré à l'aide de cette approche couplant modélisation et expériences que, à l'image du courant de décharge, T_e possède également une évolution temporelle avec des valeurs oscillant autour de 1,2 eV en amorce de la décharge, puis chutant rapidement autour de 0,15 eV lorsque le maximum du pic de courant est atteint. Nous avons expliqué ce phénomène par une cinétique d'ionisation par impact électronique sur le niveau fondamental en début de décharge. Puis, lorsque le courant, et donc la densité d'électrons et d'atomes dans des niveaux métastables augmentent, l'ionisation s'effectue maintenant par des processus par étape, d'où les plus faibles valeurs de T_e . Nous avons ensuite appliqué cette technique à des analyses détaillées de l'effet de la présence d'un substrat de bois non dégazé directement dans le plasma. Comme nous l'avons vu, les phénomènes de dégazage associés à la grande porosité du bois conduisent à la désexcitation collisionnelle des métastables d'hélium,

faisant ainsi passer les valeurs de T_e moyennées sur le cycle de la DBD de 0,15 à 0,27 eV pour compenser ces pertes. Pour mieux comprendre ces travaux, nous avons simulé les effets de dégazage du bois sur le plasma par des expériences contrôlées d'ajout de N_2 et de O_2 dans le plasma d'hélium. De ceci, nous avons notamment pu quantifier la cinétique de dégazage. Dans nos conditions opératoires, celle-ci est caractérisée par une dynamique à deux échelles temporelles : une première associée à la libération des produits en amont de la décharge et une seconde liée au dégazage dans la zone de décharge. Quant aux effets d'inhomogénéité du substrat entre les bois d'été et de printemps, nous avons noté que ceci peut conduire à des phénomènes de localisation de la décharge, autant en He (décharge luminescente) qu'en N_2 (décharge de Townsend). À partir de mesures de décroissance de potentiel de surface sur chacune de ces zones et d'un simple modèle électrique de la décharge, nous avons déterminé que la localisation du plasma résulte d'une variation spatiale de densité des cellules du bois et donc de la permittivité diélectrique relative entre chacune des zones. Ceci modifie la tension appliquée localement au gaz et, par conséquent, les valeurs de courant locaux sur les zones de bois d'été et de printemps. En couplant nos mesures de spectroscopie résolues spatialement à notre modèle CR, nous avons démontré que la localisation n'affecte que les valeurs locales du courant ; la cinétique du plasma gouvernée, par la température des électrons, demeure en effet constante sur les deux zones.

Pour le second volet du projet, nous avons introduit un précurseur organosilicié, l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO), dans la DBD afin de déposer des couches minces fonctionnelles sur le bois. Les analyses de surface ont révélé que la faible mouillabilité de surface observée par les angles de contact élevés ($\sim 140^\circ$) résulte du dépôt de groupements hydrophobes $Si(CH_3)_3-O-(SiCH_3)_2$, $Si(CH_3)_3$ et $Si(CH_3)_2$. De plus, les couches présentent une excellente stabilité dimensionnelle puisque ce caractère hydrophobe demeure inchangé jusqu'à au moins 250 jours suivant le traitement. L'effet du dégazage des échantillons, exploré précédemment en ce qui concerne la physique de la décharge, a été examiné au niveau des propriétés des couches minces résultantes. L'apport en espèces oxygénées (O_2 , OH, H_2O) en début du procédé forme des couches de type SiO_x et, au fur et à mesure que le dégazage progresse, la composition chimique de la couche transite vers une composition $SiOCH_x$. Des

mesures préliminaires de transmission optique des couches minces montrent que le phénomène de dégazage, initialement jugé néfaste, permet de produire des revêtements multifonctionnels en une seule étape. En effet, la sous-couche SiO_x formée initialement présente des propriétés barrières à l'eau et à l'humidité, alors que la couche SiOCH_x supérieure, présente des propriétés anti-UV et hydrophobes. De plus, la formation d'une zone interfaciale avec le bois produit des revêtements possédant une adhésion 3 fois supérieure en comparaison avec les revêtements déposés en l'absence de cette interface. Nous avons ensuite effectué des traitements sur des couches de bois microtomées pour étudier l'interaction plasma-bois à l'échelle microscopique. Nos travaux ont révélé que la présence d'oxygène en faible concentration dans le plasma peut graver et endommager les cellules du bois, surtout au niveau des régions dont la composition en lignine est plus faible. Quant aux dépôts sur couches microtomées, ceux-ci ne se font qu'en surface sans pénétrer dans le volume des échantillons. Finalement, nous avons conclu le deuxième volet de ce travail en présentant une étude préliminaire de dépôt de revêtements dans une configuration jet de plasma plutôt que par exposition directe à la DBD. Bien que les résultats obtenus pour une décharge d'azote soient très mitigés, ceux obtenus dans le cas d'un gaz vecteur d'argon sont très encourageants. En effet, les analyses électriques et spectroscopiques ont révélées que la fragmentation du C_3F_8 dans l'azote est probablement très faible, ne permettant pas un dépôt significatif dans le jet. Toutefois, l'incorporation d'une faible quantité de C_3F_8 (< 1%) dans le plasma d'argon permet de former des couches minces très hydrophobes et stables dans le temps, un effet attribué au dépôt de groupes CF_x .

En somme, l'analyse globale présentée dans ce travail montre le potentiel exceptionnel des plasmas à la pression atmosphérique pour fonctionnaliser le bois et lui procurer de nouvelles propriétés et une certaine valeur ajoutée. Puisque l'un des avantages majeurs d'avoir recours aux plasmas pour ce genre d'application consiste en leur grande flexibilité, les perspectives de recherche future sont nombreuses tant au niveau de la physique des décharges dans des chimies hautement réactives que des mécanismes physico-chimique gouvernant la dynamique de croissance et les propriétés macroscopiques des revêtements fonctionnels. Nous présentons ici quelques pistes de réflexion sur le sujet.

Perspectives au niveau de la physique des plasmas à la pression atmosphérique

Malgré leur configuration relativement simple, les DBD constituent des systèmes physiques complexes, notamment du point de vue de l'évolution temporelle des propriétés physiques et chimiques de la décharge. Nous avons indiqué précédemment que la présence de diélectriques sur les électrodes permet à la décharge de s'éteindre avant de passer au régime d'arc. Toutefois, si la tension appliquée est suffisante, il est possible d'amorcer la décharge une seconde fois précédant l'alternance négative du signal appliqué. Ce phénomène, peut également survenir en présence de précurseurs pour le PECVD, donnant lieu à des nombres de décharges secondaires variables pouvant aller jusqu'à 4, voire plus. La figure C1-A présente un exemple de courbe courant-tension avec plusieurs décharges en présence de HMDSO. Dans ces conditions, la relation entre la tension appliquée au gaz et le courant de décharge, illustrée à la figure C1-B, montre à première vue que les décharges secondaires se comportent de manière similaire à la décharge primaire, c'est-à-dire un amorçage en régime de Townsend, puis le passage en régime luminescent avant l'extinction (§ 2.3.2). La tension d'amorçage semble toutefois diminuer avec le temps. À partir de la méthode spectroscopique couplée au modèle CR développée dans ce travail, il serait alors intéressant de déterminer l'origine exacte de ces fluctuations au niveau des propriétés fondamentales du plasma (densité et température des espèces) ainsi que leur impact sur la dynamique de la décharge en atmosphère inerte mais aussi en présence de précurseurs destinés au dépôt de couches minces.

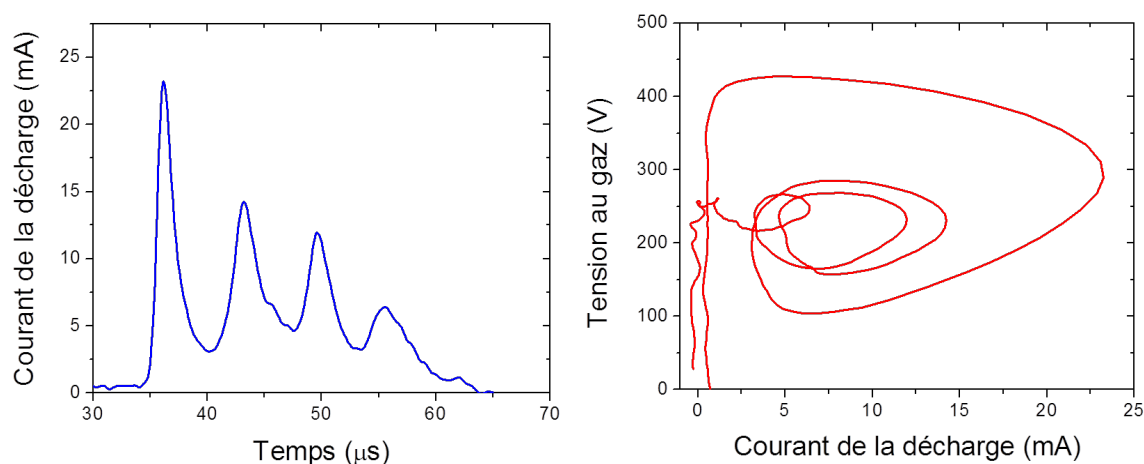


Figure C1 : A : Courbe courant pour une décharge d'hélium multi-pics en présence de HMDSO. La tension appliquée au système est de 2,5 kV crête-à-crête. **B :** Comportement du courant de la décharge en fonction de la tension au gaz illustrant les divers régimes de décharge.

Un second aspect intéressant à analyser concerne la fragmentation des précurseurs et la dynamique des plasmas «réactifs» de manière générale. En effet, les mécanismes de bris des molécules, de consommation du précurseur dans la décharge ainsi que de dépôt demeurent incompris même dans le cas de précurseurs simples comme HMDSO. Il demeure en effet incompris quelles sont les espèces principales mises en jeu dans la dissociation et quels sont les liaisons préférentielles brisées. Ceci pourrait être réalisé, par exemple, au moyen de mesures de spectroscopie infrarouge en phase gazeuse ou encore de mesures de spectroscopie de masse (avec étages de pompage différentiel). Ces diagnostics n'étaient malheureusement pas encore disponibles dans les laboratoires de l'Université de Montréal pour les besoins de cette thèse.

Afin d'illustrer l'importance de comprendre l'interaction entre les espèces actives du plasma et les précurseurs, la figure C2 montre la morphologie de surface de la silice fondue suite à l'exposition à des plasmas He/TTIP/O₂ (la structure du TIPT est aussi présentée à la figure C2).

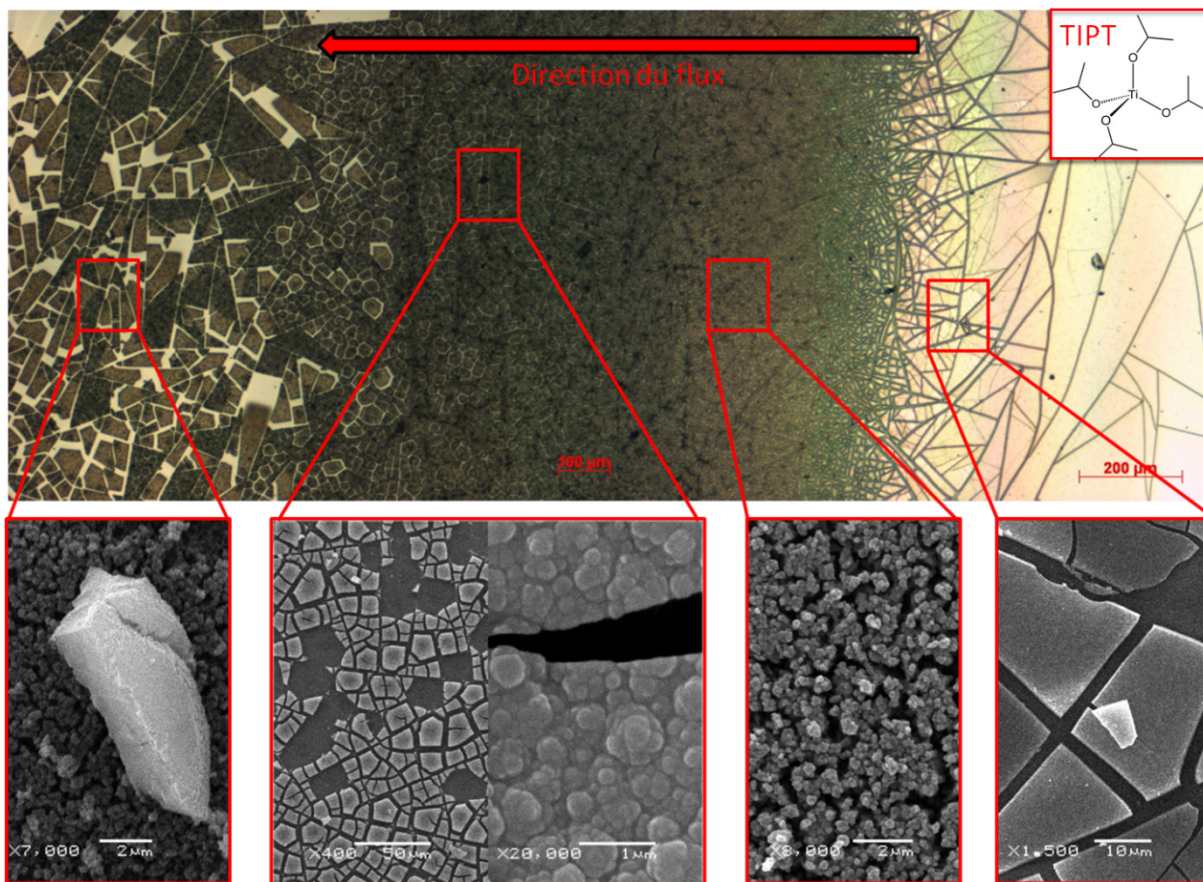


Figure C2 : Morphologie typique des dépôts sur silice fondue à partir de plasmas He/TIPT/O₂. Les paramètres de la décharge sont 22,5 ppm de TIPT dans 3 LSM d'hélium et 30 sccm d'oxygène. La décharge est entretenue par un signal électrique appliqué de 4,0 kV à 12 kHz. L'orientation du flux gazeux est indiquée à titre de référence et des agrandissements par imagerie MEB de chacune des zones distinctes sont aussi présentés.

Ces dépôts exploratoires, réalisés dans le but de produire des couches anti-UV dû aux propriétés absorbantes du TiO₂, présentent plusieurs structures distinctes en fonction de la position dans la décharge. La formation de zones distinctes en surface du substrat parallèlement au flux gazeux nous permet d'affirmer que la fragmentation du TIPT ainsi que la réaction avec l'oxygène en phase gaz sont directement liées au temps de résidence. Des mesures de spectroscopie infrarouge ou encore de spectrométrie de masse résolues spatialement pourraient nous permettre d'identifier les espèces réactives dominant le processus de consommation du précurseur et les mécanismes impliqués.

Perspectives au niveau des dépôts par plasma

L'un des points clés de la flexibilité des dépôts par plasma est la possibilité de les combiner avec une quantité pratiquement infinie de composés chimiques autant gazeux que liquides pouvant faire office de précurseur. Malgré l'état sommaire des connaissances au niveau de la cinétique de dissociation des précurseurs dans les plasmas à la pression atmosphérique, il est tout de même possible de déposer des couches minces uniformes sur une multitude de substrats. Dans le cas particulier du bois, nous avons discuté brièvement de la dégradation par rayonnement UV et du fait qu'il existe un besoin important pour des solutions alternatives aux traitements actuels qui soient écologiques. Bien que nous ayons montré que les couches organosiliciées de type SiOCH_x bloquent une portion intéressante du spectre UV, d'autres composés, tel que le dioxyde de titane (TiO_2), largement utilisé dans l'industrie des crèmes solaires sous forme de nanoparticules, permettent de bloquer davantage les photons UV. Nous nous sommes brièvement intéressés aux dépôts de couches organotitaniées à partir de plasma d'hélium contenant du TIPT. Tel qu'illustré par la figure C2, les revêtements obtenus en présence d'oxygène ne sont pas uniformes et sont opaques, ne les rendant pas très attrayants pour l'industrie forestière. Cependant, en l'absence de composés oxydants dans la décharge, les couches déposées sont beaucoup plus uniformes. Ci-dessous, la figure C3 présente la transmission lumineuse d'une telle surface en comparaison avec les résultats obtenus précédemment pour des couches de type SiO_x et SiOCH_x .

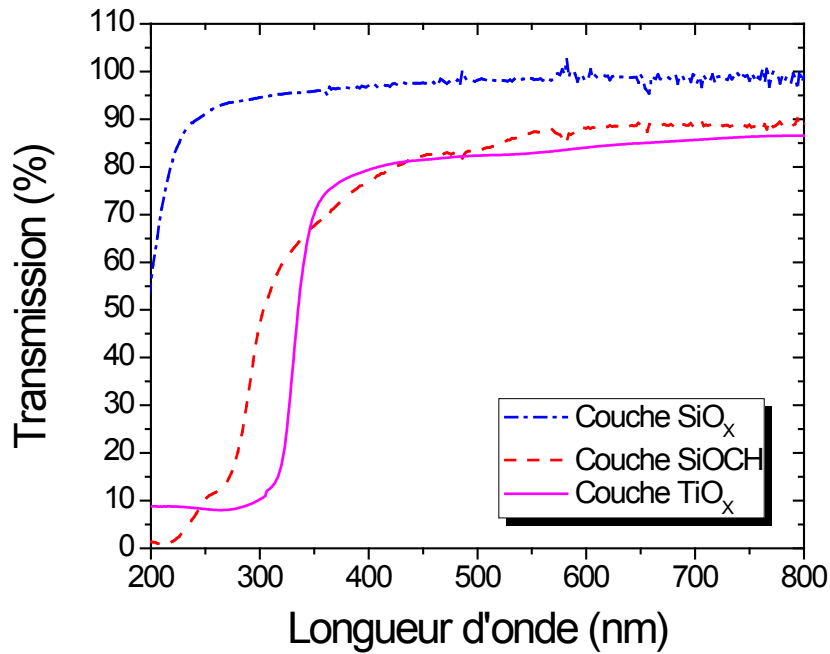


Figure C3 : Transmission du spectre électromagnétique entre 200 et 800 nm à travers des couches minces de type SiO_x, SiOCH et TiO_x déposées par plasma à la pression atmosphérique sur silice fondue.

Contrairement aux couches de type SiOCH_x, les couches de type TiO_x bloquent davantage les UV entre 250 et 350 nm tout en présentant une transmission similaire dans le domaine du visible. Il est alors possible d'imaginer des dépôts par plasma d'hétérostructures multifonctionnelles permettant à la fois de bloquer l'eau et l'humidité et d'empêcher la dégradation par les rayons UV, et ce, sur une multitude de substrats.

Annexe I : Contribution de l'auteur aux articles scientifiques présentés

Article 1

« *Determination of the electron temperature in plane-to-plane He dielectric barrier discharges at atmospheric pressure* » par R.K. Gangwar, O. Levasseur, N. Naudé, N. Gherardi, F. Massines, J. Margot, et L. Stafford publié dans *Plasma Sources Science and Technology*, **25**(1), 2016 (PSST-100711.R2).

Article 2

« *Influence of substrate outgassing on the plasma properties during wood treatment in He dielectric barrier discharges at atmospheric pressure* » par O. Levasseur, R.K. Gangwar, J. Profili, N. Gherardi et L. Stafford, accepté pour publication dans *Plasma Processes and Polymers*, 2016, DOI : 10.1002/ppap.201600172.

Article 3

« *Experimental and modeling study of organization phenomena in dielectric barrier discharges with structurally-inhomogeneous wood substrates* » par O. Levasseur, J. Profili, R.K. Gangwar, N. Naudé, R. Clergereaux, N. Gherardi et L. Stafford, publié dans *Plasma Sources Science and Technology*, **23**, 054006, 2014.

Article 4

« *Deposition of hydrophobic functional groups on wood surfaces using atmospheric-pressure dielectric barrier discharge in Helium-Hexamethyldisiloxane gas mixtures* » par O. Levasseur, L. Stafford, N. Gherardi, N. Naudé, V. Blanchard, P. Blanchet, B. Riedl et A. Sarkissian, publié avec invitation spéciale dans *Plasma Processes and Polymers*, **9**, 1168-1175, 2012.

Article 5

« *Role of substrate outgassing on the formation dynamics of either hydrophilic or hydrophobic wood surfaces in atmospheric-pressure, organosilicon plasmas* » par O. Levasseur, L. Stafford, N. Gherardi, N. Naudé, E. Bèche, J. Esvan, P. Blanchet, B. Riedl et A. Sarkissian, publié dans *Surface & Coating Technologies*, **234**, 42–47, 2013.

Article 6

« *Deposition of fluorocarbon groups on wood surfaces using the jet of an atmospheric-pressure dielectric barrier discharge* » par O. Levasseur, M. Vlad, J. Profili, N. Gherardi, A. Sarkissian et L. Stafford, soumis à *Wood Science and Technology*, 2016.

Dans le cas de tous les articles présentés, l'auteur a effectué la prise de toutes les données au laboratoire, à l'analyse de celles-ci ainsi que la rédaction du premier jet. La contribution de R. K. Gangwar à l'article 1 se situe au niveau du développement du modèle collisionnel radiatif.