

Université de Montréal

Étude fondamentale du traitement du bois dans les plasmas N_2-O_2

par
Julien Prigent

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

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

septembre, 2016

© Julien Prigent, 2016.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

Étude fondamentale du traitement du bois dans les plasmas N₂-O₂

présentée par:

Julien Prigent

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

Michel Moisan,	président-rapporteur
Luc Stafford,	directeur de recherche
Michael Wertheimer,	membre du jury
Diego Mantovani,	examineur externe
Mickael Dolle,	représentant du doyen de la FES

Thèse acceptée le: 6 septembre 2016

RÉSUMÉ

Le traitement du bois par plasma a été étudié au moyen d'une décharge à barrière diélectrique (DBD). Des échantillons d'érable à sucre (*Acer saccharum*) et d'épinette noire (*Picea mariana*) ont été exposés à la post-décharge en flux d'une DBD à la pression atmosphérique produite dans les gaz N_2 et O_2 . La caractérisation des surfaces par mesure d'angles de contact nous a permis de montrer qu'il est possible de rendre la surface d'érable à sucre plus hydrophile dans une décharge de N_2 ou plus hydrophobe dans une décharge de N_2-O_2 . Les changements chimiques et anatomiques des surfaces traitées ont été détectés par spectroscopie infrarouge (FTIR), par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et par microscopie électronique à balayage (MEB). Afin de relier les modifications de surface aux espèces actives de la décharge, une caractérisation de celle-ci a été effectuée par des diagnostics électriques et par spectroscopie d'émission optique. Les résultats de la caractérisation ont ensuite été utilisés comme paramètres d'entrée dans un modèle collisionnel-radiatif couplé à l'équation de Boltzmann pour les électrons, permettant d'estimer les densités des différentes espèces générées dans la DBD de N_2 . Une comparaison a été effectuée avec des traitements dans la post-décharge en flux d'un plasma micro-ondes de N_2-O_2 à pression réduite optimisée pour l'émission de rayonnement UV et dans une enceinte sous ozone. Nous avons pu déterminer que, dans la post-décharge en flux, la dissociation de O_2 par les UV et les métastables $N_2(A)$ mène à la génération d'oxygène atomique et d'ozone. Ces dernières espèces sont responsables du caractère plus hydrophile des surfaces traitées dans N_2 par la gravure des parois cellulaires et la formation de précipités de lignine. L'obtention de surfaces plus hydrophobes après un traitement dans N_2-O_2 est due à une augmentation de la température du gaz à 350 K lors de la transition d'une décharge homogène dans N_2 à une décharge filamentaire dans N_2-O_2 , causant ainsi une déacétylation suivie d'une dépolymérisation des hémicelluloses menant à la formation de composés furfural et hydroxymethylfurfural suivie d'une réticulation entre ceux-ci et la lignine.

Mots clés: décharge à barrière diélectrique, traitement du bois, spectroscopie d'émission optique, angle de contact, spectroscopie infrarouge, XPS.

ABSTRACT

Plasma treatment of wood has been investigated by means of a dielectric barrier discharge (DBD). Sugar maple (*Acer saccharum*) and black spruce (*Picea mariana*) samples were exposed to the flowing afterglow of a dielectric barrier discharge produced in N₂ and O₂. Surface characterization by contact angle measurements showed it was possible to obtain a more hydrophilic sugar maple surface in N₂ and a more hydrophobic surface in N₂-O₂. Further chemical and anatomical modifications were detected by FTIR, XPS and SEM. In order to explain the surface changes, a characterization of the DBD was performed by electrical diagnostics and optical emission spectroscopy. The results were then used in a collisional-radiative model coupled to the Boltzmann equation for electrons in order to estimate number density of the different plasma species in N₂ DBD. To isolate the role of certain species, a comparison with treatments occurring in a reduced-pressure N₂-O₂ flowing afterglow optimized for UV emission and in an ozone generator was performed. We have determined that ozone and atomic oxygen generated by UV photons and N₂(A) metastables were responsible for the N₂-treated surface hydrophilization and lead to an etching of the cell walls and the formation of lignin precipitates. The hydrophobization of N₂-O₂-treated surfaces was due to an increase of the gas temperature to 350 K following a transition from a homogeneous discharge in N₂ to a filamentary discharge in N₂-O₂, causing a deacytylation followed by a depolymerization of hemicelluloses leading to the formation of furfural and hydroxymethylfurfural compounds and subsequent cross-linking between those compounds and lignin.

Keywords: dielectric barrier discharge, wood treatment, optical emission spectroscopy, contact angle, FTIR, XPS.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	ix
DÉDICACE	xix
REMERCIEMENTS	xx
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : NOTIONS GÉNÉRALES ET REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	6
1.1 Notions générales sur le matériau bois	6
1.1.1 Anatomie du bois	6
1.1.2 Composition chimique du bois	9
1.2 Physique de la décharge à barrière diélectrique	17
1.2.1 Généralités sur les décharges en courant continu	19
1.2.2 La décharge à barrière diélectrique filamentaire	25
1.2.3 La décharge à barrière diélectrique homogène	28
1.3 Revue bibliographique sur le traitement du bois par plasma froid	37
1.3.1 Contrôle de la mouillabilité de la surface	37
1.3.2 Dépôt de couches hydrophobes	38
1.3.3 Modifications de la composition chimique de matériaux ligno-cellulosiques	39
1.3.4 Modifications de l'anatomie du bois	39

1.4	Mise en contexte des présents travaux	40
CHAPITRE 2 : MONTAGE ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES		42
2.1	Description du réacteur à plasma	42
2.2	Caractérisation de la décharge	42
2.2.1	Caractéristiques électriques	44
2.2.2	Spectroscopie d'émission optique	46
2.3	Caractérisation des surfaces	51
2.3.1	Préparation et traitement des échantillons	51
2.3.2	Mesure d'angles de contact	52
2.3.3	FTIR	54
2.3.4	XPS	55
2.3.5	Microscopie électronique à balayage	56
2.4	Traitement du bois dans d'autres systèmes	57
2.4.1	Traitement dans la post-décharge en flux de plasmas de N ₂ -O ₂ à pression réduite	58
2.4.2	Traitement à l'ozone	58
CHAPITRE 3 : RÔLE DES EXPÈCES ACTIVES DE LA DBD SUR LA MODIFICATION DES SURFACES DE BOIS		60
3.1	(Article) Determination of active species in the modification of hard- wood samples in the flowing afterglow of N ₂ dielectric barrier discharges open to ambient air	61
3.1.1	Introduction	62
3.1.2	Experimental methods	65
3.1.3	Experimental results and discussion	69
3.1.4	Conclusions	88
3.2	(Article) Modification of hardwood samples in the flowing afterglow of N ₂ -O ₂ dielectric barrier discharges open to ambient air	90
3.2.1	Introduction	90
3.2.2	Experimental methods	92

3.2.3	Results and discussion	95
3.2.4	Conclusion	111
3.3	Complément d'analyse des surfaces de bois traitées par la DBD	113
3.3.1	Analyse de l'anatomie au MEB	113
3.3.2	Influence du type d'essence du bois traité	117
CHAPITRE 4 : TRANSITION DE LA DÉCHARGE HOMOGENE DANS		
N₂ À LA DÉCHARGE FILAMENTAIRE DANS N₂-O₂ 123		
4.1	Caractéristiques électriques	123
4.2	Spectroscopie d'émission optique	125
4.2.1	Détermination de T_e et de n_e	126
4.2.2	Détermination de la densité de métastables N ₂ (A) et de NO	135
CHAPITRE 5 : INTERACTION DES ESPÈCES ATOMIQUES N ET O AVEC		
LE BOIS DANS LA POST-DÉCHARGE EN FLUX DE PLAS-		
MAS DE N₂-O₂ À PRESSION RÉDUITE 143		
5.1	Montage et méthodes expérimentales	144
5.1.1	Montage	144
5.1.2	Description de la post-décharge de N ₂ et de N ₂ -O ₂	146
5.1.3	Description de la méthode de titrage au NO	151
5.2	Résultats	156
5.2.1	Détermination de [N] et [O] par titrage au NO	156
5.2.2	Calibration du signal spectroscopique à partir de [N] et [O]	160
5.2.3	Influence des surfaces de bois sur les populations de N et O	163
5.2.4	Gravure du bois par O	166
5.3	Discussion	174
CONCLUSION		179
BIBLIOGRAPHIE		185

LISTE DES TABLEAUX

1.I	Composition chimique moyenne du bois de résineux et de feuillus de la zone tempérée[15].	10
1.II	Attribution des principales bandes de spectroscopie infrarouge aux différentes fonctions chimiques observées dans le bois [16]. . . .	18
1.III	Ordre de grandeur des espèces des deux régimes de fonctionnement de DBD homogènes [11].	30
1.IV	Revue d'études de mouillabilité de la surface de bois avant et après le traitement par DBD.	38
3.I	Chemical composition of the sugar maple surface before and after plasma treatment characterized by XPS and transmission FTIR (KBr pellet technique).	73
3.II	FTIR peak assignments listing characteristic bands of hardwood lignin [68, 70, 71, 73, 77–81].	76
3.III	Detailed analysis of the C1s and O1s peaks obtained from the deconvolution.	79
3.IV	Predictions of the collisional-radiative model coupled to a Boltzmann code for a nominally pure N ₂ plasma using a rotational temperature of 320 K and a vibrational temperature of 1,920 K as input parameters.	83
3.V	Detailed analysis of the C1s and O1s peaks obtained from the deconvolution.	103
4.I	Taux de réaction de quenching de l'état N ₂ (C ³ Π _u , v') par N ₂ (10 ⁻¹¹ cm ⁻³ s ⁻¹) et par O ₂ (10 ⁻¹⁰ cm ⁻³ s ⁻¹) [123].	128

LISTE DES FIGURES

1	Phénomène de réchauffement de la décharge à pression élevée [1].	1
1.1	Les trois directions et plans de coupe principaux du bois.	7
1.2	Coupe transversale de cellules microtomées montrant les cernes annuels pour l'épinette (à gauche) et l'érable à sucre (à droite) [adaptée de Alain Cloutier, <i>Anatomie et structure du bois</i> , Université Laval].	8
1.3	Structure microscopique générale de bois de résineux (à gauche) et de feuillus (à droite) [Alain Cloutier, <i>Anatomie et structure du bois</i> , Université Laval, adaptée de [13]].	9
1.4	Représentation schématique de la paroi cellulaire du bois. M : lamelle moyenne ; P et P' : paroi primaire ; S ₁ : couche externe de la paroi secondaire ; S ₂ : couche médiane de la paroi secondaire ; S ₃ : couche interne de la paroi secondaire ; W : membrane verruqueuse [14].	10
1.5	Monomère de la cellulose (cellobiose).	11
1.6	Structure supramoléculaire de la cellulose.	12
1.7	Sucres constitutifs des hémicelluloses du bois : le β -D-glucopyranose, le β -D-mannopyranose, l' α -D-galactopyranose et le β -D-xylopyranose.	13
1.8	Exemple de structure (partielle) d'une hémicellulose (O-acétylglucuronoxylane) du bois de feuillus.	13
1.9	Unités phénylpropane à la base des lignines : p-hydroxyphénylpropane (H-p), gäiacylpropane (G-p) et syringylpropane (S-p).	14
1.10	Structure possible d'une lignine de bois résineux [18].	15
1.11	Distribution des constituants chimiques de la paroi cellulaire [19].	16
1.12	Spectre FTIR a) d'un échantillon d'érable à sucre et b) des trois composants structuraux du bois [20].	17
1.13	Décharges à barrière diélectrique de diverses géométries [4]. . . .	19

1.14	Circuit d'alimentation d'un tube à décharge en courant continu [21].	20
1.15	Régimes de décharge en courant continu [21].	21
1.16	Schéma a) d'une avalanche électronique [2] et b) de l'émission d'électrons secondaires de la cathode.	21
1.17	Courbes de Paschen pour différents gaz [1].	22
1.18	Régions et propriétés physiques d'une décharge luminescente [21].	24
1.19	Caractéristiques électriques d'une décharge filamentaire dans l'air [4].	25
1.20	Schéma de l'évolution d'un « streamer » : champ électrique appliqué (\vec{E}_0) et champ du dipôle induit (\vec{E}_d).	26
1.21	Lumière émise par une DBD en régime filamentaire dans l'air (a) et en régime homogène dans N ₂ (b)[UdeM, 2012].	27
1.22	Énergie de surface du polypropylène en fonction du temps après traitement dans des décharges homogènes et filamentaires [22].	28
1.23	Fibres de polyester non traitées (à gauche) et traitées dans une DBD filamentaire (à droite) [23]. Des dommages (cercles) sont visibles aux interstices des fibres.	29
1.24	Courants dissipés dans une décharge homogène : décharge de Townsend dans N ₂ et décharge luminescente dans He [27].	29
1.25	Courbes caractéristiques de DBD luminescentes (à gauche) et de Townsend (à droite) [11].	31
1.26	Photographies à court temps d'exposition (10 ns) de décharges homogènes dans He (a) et N ₂ (b) [27]].	32
1.27	Premières décharges d'une DBD de N ₂ [11].	33
1.28	Coupe microtomée (plan transverse) de cellules de bois non traitées (à gauche) et traitées dans une décharge RF à pression réduite pendant 333 s (à droite) [55].	40

2.1	Décharge à barrière diélectrique utilisée pour le traitement du bois dans la post-décharge en flux : a) photographie de la source et du convoyeur b) photographie de la décharge en fonctionnement (Ar-N ₂) c) représentation schématique de la DBD.	43
2.2	Circuit équivalent simplifié d'une décharge à barrière diélectrique.	44
2.3	Spectre de bandes ro-vibrationnelles dans une DBD de a) N ₂ -O ₂ et b) N ₂	47
2.4	Spectre à haute résolution d'une bande ro-vibrationnelle du second système positif dans N ₂ . Le spectre calculé (traits pointillés) a été obtenu d'une distribution maxwellienne pour laquelle T _{rot} = 322 K.	49
2.5	Courbes d'énergie potentielle de la molécule de N ₂	50
2.6	Distribution en énergie des niveaux vibrationnels des états N ₂ (C) pour la séquence $\Delta v = -3$ (encadré) et ajustement à une distribution de Boltzmann caractérisée par une température de 1920 K. . .	51
2.7	Exemple de mesure d'angle de contact d'une goutte d'eau sur le bois.	53
2.8	Évolution temporelle de l'angle de contact de surfaces de bois (Érable à sucre). Les surfaces ont été préalablement sablées avant la mesure.	54
2.9	Spectre XPS à haute résolution des pics C1s (a) et O1s (b) d'un échantillon d'érable à sucre	56
2.10	Image par MEB d'une fine couche de bois (40 μ m) coupée selon le plan transversal (plan RT de la figure1.1).	57
2.11	Schéma du dispositif expérimental de la post-décharge d'un plasma d'onde de surface de N ₂ -O ₂ a) surfatron générateur du champ b) décharge c) proche post-décharge d) post-décharge tardive.	58

- 3.1 a Schematic view of the DBD plasma source open to ambient air; b circuit diagram showing the equivalent circuit of the DBD in operation. Wood samples being placed in the flowing afterglow of the DBD, they do not appear in the equivalent circuit and thus do not influence the discharge properties; c Current–voltage characteristics of the DBD obtained after subtraction of the dielectric voltage from the measured applied voltage (to obtain the discharge voltage) and after subtraction of the displacement current from the measured current (to obtain the discharge current). Details on the analysis of the current–voltage characteristics can be found in Ref. [56]. 66
- 3.2 Schematic view of the low-pressure N₂–O₂ plasma source illustrating the main plasma region sustained by microwave electromagnetic field, the early afterglow (also called pink afterglow because the emission essentially results from the first negative system of N₂ in the 325–590 nm range), and the late afterglow (characterized by an orange–yellow color coming from the first positive system of N₂ in the 0.5–1 μm range). Both afterglows are linked to the N₂ vibration–vibration pumping mechanism occurring in the main plasma region and creating highly energetic vibrational states that are pushed downstream by the high gas flows. These energetic vibrational states can collide to form N₂(A) and N₂(a') metastables and then ion–electron pairs by associative ionization reactions. Positive ion densities in the late afterglow of N₂–O₂ microwave plasmas are typically much below 10⁷ cm⁻³ [60, 66], which ensures minimal ion-induced damage. 70

3.3	Influence of the number of passes to the flowing afterglow of the N ₂ DBD open to ambient air on the wettability with water of sugar maple samples. The results are presented as a function of time after droplet application. For clarity, error bars (corresponding to one standard deviation of measurements taken over different areas of the wood sample) are only shown for untreated samples.	71
3.4	Droplet volume (μL) and baseline width (μm) as a function of time after water droplet application calculated from dynamic droplet images corresponding to the sample treated for ten passes to the N ₂ DBD flowing afterglow open to ambient air.	73
3.5	FTIR transmission spectra (KBr pellet) for untreated and treated sugar maple. Peak sharpening in CH-stretching peaks and decreased relative height of OH-band is consistent with increased lignin content [68–70] and the formation of lignin precipitates [71–73]. Water vapor signal is characteristic of adsorbed water [69], and demonstrates hydrophilization of the wood surface.	74
3.6	FTIR transmission spectra (KBr pellet) before and after plasma treatment, indicating increased presence of lignin in the sugar maple sample.	75
3.7	High-resolution XPS spectra of C1s peak for a) untreated and b) N ₂ DBD-treated sugar maple wood substrates and the O1s peak for c) untreated and d) N ₂ DBD-treated sugar maple wood substrates.	78
3.8	Optical emission spectrum from N ₂ DBD open to ambient air.	80
3.9	Comparison between a measured and simulated (rotational temperature of 322 K) rotational band of N ₂ ($C^3\Pi_u, v' = 0 - B^3\Pi_g, v'' = 2$) in a N ₂ DBD.	81

3.10	Vibrational energy distribution function of $N_2(C)$ states calculated for the $\Delta v = -3$ sequence (blue rovibrational bands in Fig. 3.8 and inset). Distribution follows a straight line on a semi-log scale, indicating Boltzmann distribution characterized by a vibrational temperature of 1,920 K.	82
3.11	Dynamic water contact angle measurements on sugar maple substrates treated in the afterglow of a low-pressure N_2-O_2 plasma. Results are also shown for wood samples placed in a UV-transparent enclosure.	86
3.12	Dynamic water contact angle measurements on sugar maple substrates for increasing ozone treatment duration : 0, 5, and 15 min.	87
3.13	FTIR-ATR measurements of samples exposed to ozone (15 min) and oxygen atoms (late afterglow of the low-pressure N_2-O_2 plasma, 5 min). Spectrum from untreated, freshly-sanded sugar maple sample is also shown for comparison.	88
3.14	Schematic view of the DBD plasma source open to ambient air.	93
3.15	a) Surface wettability with water of sugar maple samples after treatment in N_2-O_2 DBDs with different gas mixtures. b) Droplet volume (μL) and baseline width (μm) calculated from dynamic water contact angle measurements, corresponding to the sample treated in the N_2-O_2 (3 :1) DBD afterglow.	96
3.16	Surface wettability with diiodomethane of sugar maple samples after treatment in N_2-O_2 DBDs with different gas mixtures.	98
3.17	Influence of treatment time on a) contact angle with water and b) drop volume (full points) and baseline width (hollow points) after N_2-O_2 (3 :1) DBD afterglow treatment.	99
3.18	High-resolution XPS spectra of C1s peak for a) untreated and b) N_2-O_2 DBD-treated sugar maple wood substrates.	101

3.19	a) FTIR–ATR spectra for unsanded samples, sanded samples, and sanded samples treated in N ₂ –O ₂ DBD. b) Enlargement of C=O absorbance peaks between 1800 and 1400 cm ⁻¹	102
3.20	Reactions between lignin and a) hydroxymethylfurfural and b) furfural leading to the formation of hydrophobic functional groups [15].	105
3.21	Time-resolved current measurements of the homogeneous N ₂ discharge, the filamentary N ₂ –O ₂ discharge and O ₂ discharge controlled by dielectric barriers.	106
3.22	Influence of the O ₂ concentration in N ₂ DBD on the power dissipated in the discharge calculated from the current–voltage characteristics and the neutral gas temperature obtained from emission spectroscopy.	107
3.23	Optical emission spectra from N ₂ , N ₂ –O ₂ (3 :1) and O ₂ DBDs illustrating the effect of O ₂ addition in the N ₂ discharge on NO, N ₂ and O emission intensities.	108
3.24	Coupe transversale des cellules microtomées de bois a)-b) non traitées c)-d) traitées dans la DBD de N ₂ –O ₂ et e)-f) traitées dans la DBD de N ₂ après 40 min.	114
3.25	Évolution de l’angle de contact avec l’eau pour des échantillons d’épinette noire traités dans la DBD dans différents mélanges gazeux après a)10 passages et b) 20 passages.	118
3.26	Évolution de l’angle de contact avec l’eau après un traitement à l’ozone pour 5 et 15 minutes.	120
3.27	Volume de la goutte déposée (μL) et largeur de la ligne de base (μm) après un traitement d’échantillons d’épinette noire dans la post-décharge de N ₂ –O ₂ (1 :1).	121

4.1	a) Puissance moyenne dissipée dans des plasmas de N_2-O_2 . La courbe présente une hystérésis lorsque qu'on compare une concentration d' O_2 croissante (●) ou décroissante (□). Caractéristiques électriques de la décharge (voir section 2.2.1) dans une DBD b) de N_2 et c) N_2-O_2	124
4.2	Température vibrationnelle des DBD de $N_2-%O_2$	126
4.3	Intensité normalisée des bandes à 337 nm (●), 354 nm (□) et 371 nm (★) dans des DBD de N_2-O_2	129
4.4	Rapports des taux de réaction d'excitation dans des DBD de N_2-O_2 .	131
4.5	Comparaison des rapports des taux de réaction d'excitation expérimentaux (points) et théoriques (courbes) dans une DBD de a) N_2 et b) $N_2-(50%)O_2$. La zone hachurée représente l'intervalle en température commun aux trois rapports expérimentaux, compte tenu de l'incertitude calculée.	132
4.6	Température électronique et température vibrationnelle dans des DBD de N_2-O_2	133
4.7	Densité d'électrons (en unités relatives) dans la DBD.	134
4.8	Émission de bandes du système NO_γ et HIR dans une DBD de N_2 . Le spectre est convolué avec le deuxième ordre de diffraction des bandes du second système positif de N_2	136
4.9	Concentration de métastables dans des DBD de N_2-O_2	137
4.10	Intensité d'une bande du système NO_γ (en haut) et concentration de NO (en bas) dans des DBD de N_2-O_2	140
5.1	Schéma de la post-décharge en flux de N_2 . Une entrée de gaz dans la post-décharge est prévue afin d'effectuer le titrage au NO. . . .	144
5.2	Position des échantillons de bois dans la post-décharge en flux. . .	145

5.3	a) Exemple de spectre d'émission du premier système positif pour la séquence $\Delta v = +4$ dans une post-décharge en flux de N_2 . b) Distribution normalisée des états vibrationnels de l'état supérieur $N_2(B, v')$ obtenue à l'aide de l'intensité des têtes de bandes du premier système positif.	149
5.4	Exemple de spectre d'émission du système NO_β dans une post-décharge de N_2 avec 4 sccm d' O_2	152
5.5	Exemple de courbe de titrage au NO dans la post-décharge du plasma de N_2 illustrant le point d'émission nulle de NO_β , aussi appelé point d'extinction.	154
5.6	Courbes de titrage pour la détermination de [N] et [O] a) à l'aide de l'émission de NO_β (méthode Vašina) et b) à l'aide de l'émission de $NO_2(A)$ (méthode Ricard).	157
5.7	Populations d'atomes N et O à l'entrée de la post-décharge lointaine déterminées par titrage au NO.	159
5.8	a) Intensité de la tête de bande du premier système positif de N_2 (à 625 nm) et du système NO_β (à 320 nm) et b) détermination de la constante de proportionnalité entre l'intensité de l'émission optique et les concentrations d'atomes mesurées par titrage. Les droites représentent les valeurs moyennes obtenues par la méthode Vašina dans les plasmas de N_2-O_2 (en omettant le point dans N_2).	161
5.9	Concentrations d'atomes en entrée et en sortie de la chambre mesurées par spectroscopie d'émission optique après une calibration du signal par titrage au NO.	162
5.10	Concentrations d'atomes d'azote et d'oxygène mesurées à la sortie de l'enceinte en présence d'échantillons de bois ou d'aluminium placés dans les deux configurations de la figure 5.2.	164
5.11	Pertes relatives de N et de O sur les surfaces de bois et d'aluminium selon la concentration d' O_2	165

5.12	Perte de masse par unité de surface exposée à la post-décharge pour des échantillons de bois a) érable et b) épinette à différentes concentrations d'O ₂	167
5.13	Vitesse de gravure des échantillons de bois en fonction a) de la concentration d'atomes d'oxygène incidents et b) du coefficient de pertes R_O	169
5.14	Profil de gravure des surfaces de bois d'épinette (a) et d'érable (b et c) traitées dans la post-décharge en flux de plasmas de N ₂ -O ₂ . . .	171
5.15	Rugosité moyenne des surface de bois a) épinette noire et b) érable à sucre après 120 min. d'exposition à la post-décharge en flux pour différentes concentrations d'oxygène.	172
5.16	Comparaison des pertes relatives d'atomes avec des surfaces d'épinette rugueuses et non rugueuses. Les échantillons rugueux ont été obtenus par gravure dans N ₂ -3%O ₂ pendant 60 min.	173
5.17	Schématisation des mécanismes pouvant avoir lieu à la surface. . .	175
5.18	Densité des espèces actives de la post-décharge normalisée à la densité de gaz (en supposant une température de 300K). Les conditions opératoires sont les mêmes que celles utilisées tous au long de ce chapitre.	176
5.19	a) Émission de la bande du premier système négatif de N ₂ ⁺ à 391 nm. b) Intensité relative des bandes de N ₂ ⁺ à 391 nm à celles de N ₂ à 395 nm.	181

À mes parents, qui ont avivé en moi la curiosité et la soif de connaissances

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, j'aimerais exprimer mes remerciements à mon directeur de recherche le professeur Luc Stafford pour ses qualités de chercheur ainsi que pour ses qualités humaines. Que ce soit par son enthousiasme pour le sujet de recherche, par la qualité des discussions que nous avons eues sur les aspects scientifiques de la thèse, ou par les nouvelles idées qu'il apportait au projet, il a été pour moi d'un grand soutien et m'a donné les outils permettant de façonner ma propre identité en tant que chercheur. En particulier dans les derniers mois (et même années !), il s'est montré compréhensif et disponible malgré le ralentissement des travaux dû à mon emploi d'enseignant au Cégep. Merci Luc !

Je voudrais aussi offrir mes remerciements à notre partenaire industriel FPIInnovations (Québec), qui a mis son infrastructure de recherche à notre disposition, dont la source de plasma principale utilisée dans cette thèse et les échantillons de bois à traiter. En particulier, j'aimerais remercier MM. Vincent Blanchard et Frédéric Busnel qui ont effectué les études préliminaires à la base de ce travail de thèse.

J'aimerais exprimer ma reconnaissance envers Leron Vandsburger, qui s'est joint au groupe de recherche comme chercheur postdoctoral vers la fin du projet, pour sa contribution à la rédaction des deux articles publiés dans le cadre de cette thèse.

J'aimerais souligner l'apport de nos collègues du Centre de recherche sur les matériaux renouvelables, les professeurs Bernard Riedl et Pierre Blanchet, de la directrice de recherche au CNRS Fabienne Poncin-Épaillard pour l'interprétation des premières mesures d'angles de contact et de FTIR, ainsi que de M. Andranik Sarkissian de la société Plasmionique Inc., fournisseur de la source de plasma.

Je voudrais remercier la professeure Joëlle Margot pour avoir fourni le modèle collisionnel-radiatif pour les plasmas de N_2 à la pression atmosphérique ainsi que le professeur Michel Moisan pour avoir fourni le générateur d'ozone, deux éléments utilisés dans le cadre de cette étude.

J'aimerais exprimer ma gratitude envers tous les membres du Groupe de physique des plasmas avec qui j'ai passé tant de moments agréables. En particulier, j'aimerais

offrir mes remerciements à Denis Carignan, dont le travail de maîtrise a inspiré un des chapitres de cette thèse. Je remercie aussi Pierre Colonna et Germain Robert Bigras, deux stagiaires d'été qui ont effectué des mesures pour moi. Enfin, je remercie les occupants du F-408 pour leur compagnie au fil des années : Olivier B., Olivier L., Sabrina, Antoine, Vincent et Florence.

Finalement, j'aimerais souligner l'appui de ma famille et de mes amis qui m'ont supporté et encouragé durant la durée de mes études supérieures. En particulier, j'ai une pensée spéciale pour ma copine Minfang qui a enduré mon caractère et mon horaire mouvementé lors des derniers mois.

INTRODUCTION

L'utilisation des plasmas à basse pression est largement répandue pour la synthèse et la modification de matériaux et de nanomatériaux. Par contre, pour certaines applications, ce type de plasmas présente des inconvénients majeurs, notamment ceux liés au coût du système de mise sous vide et aux dimensions limitées de la chambre de traitement. De plus, pour les matériaux sensibles au changement de pression, ce type de traitement peut être carrément inadéquat. Dans un tel cas, le recours à des plasmas à la pression atmosphérique s'avère inévitable.

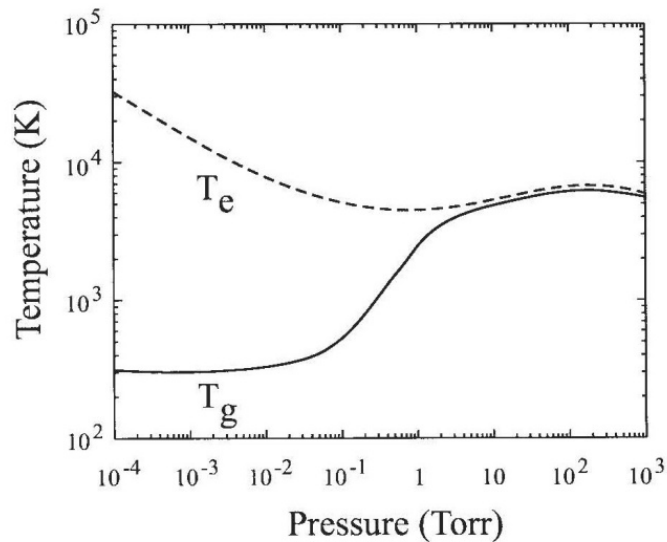


Figure 1 : Phénomène de réchauffement de la décharge à pression élevée [1].

Néanmoins, un phénomène important, appelé réchauffement de la décharge, se manifeste lors du passage à des pressions élevées. La figure 1 illustre ce phénomène par lequel la température des espèces neutres du plasma (T_g) augmente substantiellement avec la pression pour s'approcher de la température des électrons (T_e). Comme ceci peut s'avérer un obstacle considérable au traitement de matériaux thermiquement sensibles (par exemple, les polymères), un intérêt grandissant a été porté au cours des dernières décennies au développement de sources de plasma froid à la pression atmosphérique dans lesquelles $T_e \gg T_g$ ([1-6]). Parmi l'éventail des sources proposées, la décharge

à barrière diélectrique (DBD) figure parmi les plus populaires par sa simplicité et ses caractéristiques comparables (densités et températures des particules chargées) à celles des plasmas à pression réduite.

Parmi les matériaux sensibles à la chaleur, le bois est un matériau qui se prête bien à la mise en oeuvre de charpentes, panneaux, etc.. En tant que matériau de construction, il possède plusieurs avantages, comme sa polyvalence et sa résistance élevée aux contraintes malgré son poids léger. Par contre, en tant que bio-polymère, il est vulnérable aux intempéries et aux attaques biologiques de microorganismes (moisissures, champignons) qui peuvent affecter son intégrité structurelle.

Le bois détient une importance cruciale dans plusieurs secteurs économiques (construction, bâtiment, ameublement, artisanat) et ce, à l'échelle mondiale. Au Canada, le secteur forestier contribue à près de 2% du PIB et crée plus de 200 000 emplois. Par contre, depuis quelques années, l'industrie forestière traverse des difficultés importantes notamment du fait de la crise de l'industrie de la construction aux États-Unis, de la montée des produits de substitution (ex. PVC pour la construction de fenêtres) et de la concurrence des secteurs émergents (Asie, Amérique du Sud). Ainsi, le milieu forestier se doit d'innover en matière de produits du bois afin de développer de nouveaux marchés pour ceux-ci. Dans ce contexte, le gouvernement du Québec a même identifié comme un des objectifs principaux de sa *Stratégie 2012-2017 pour transformer l'industrie québécoise des produits forestiers* le développement de produits du bois à haute valeur ajoutée.

L'approche traditionnelle pour protéger la surface de bois des agents extérieurs et pour améliorer sa durabilité dans diverses applications est l'utilisation de revêtements chimiques, soit appliqués sous forme de peinture ou de vernis, ou bien imprégnés par des traitements sous pression. Ces derniers peuvent par contre laisser une empreinte écologique néfaste lorsqu'ils sont ultérieurement libérés dans la nature. De plus, les surfaces traitées nécessitent souvent une réapplication périodique de la couche protectrice, ce qui augmente à la fois les coûts et les impacts environnementaux.

Une autre approche est le traitement thermique du bois, aussi appelé torréfaction. Elle consiste à chauffer le bois à des températures supérieures à 160°C en présence de faibles concentrations d'O₂, ce qui permet d'augmenter la durabilité du bois pour les

applications extérieures. Par contre, ce type de traitement n'affecte pas seulement la surface, mais aussi le corps du matériau, ce qui peut mener à une détérioration significative de ses propriétés mécaniques. Il est aussi généralement peu efficace pour améliorer la résistance du bois aux moisissures.

Les plasmas froids à la pression atmosphérique offrent, pour leur part, une avenue prometteuse pour le traitement de surfaces de bois en raison du grand nombre d'espèces actives qui y sont générées (ions, photons UV, radicaux réactifs, etc.) et qui peuvent interagir de manière sélective avec la surface afin d'en modifier ses propriétés physico-chimiques. Parmi la panoplie de sources de plasma disponibles, les DBD revêtent un attrait particulier pour les raisons susmentionnées. En outre, ce type de source, par son faible coût, sa simplicité et sa compatibilité avec les exigences actuelles en matière de sécurité et d'environnement, est idéal pour préparer la mise à l'échelle du traitement en industrie.

Le traitement du bois par DBD a fait l'objet de plusieurs études récentes dont l'objectif principal était l'amélioration de l'adhésion d'un revêtement protecteur avec la surface [7–9]. Cependant, l'étude de l'interaction plasma-bois comporte de nombreux défis scientifiques et technologiques dus à la complexité du matériau étudié. En effet, le bois est un matériau qui comporte plusieurs constituants chimiques (cellulose, hémicelluloses, lignine, extractibles). Il est aussi fortement dépendant de son environnement et il possède sa propre structure anatomique. Considérant ces obstacles, les travaux publiés dans la littérature scientifique se limitent très souvent à des études paramétriques de la modification des propriétés physico-chimiques du bois par plasma (par exemple, l'influence de la nature du gaz plasmagène, de l'essence de bois traité ou des paramètres opératoires de la décharge). Par conséquent, aucun détail n'est fourni quant à la nature et au rôle de chaque espèce du plasma sur la dynamique de modification de la surface. Une telle description est pourtant indispensable afin de mieux comprendre la nature des différents processus mis en jeu, et par conséquent, de mieux contrôler le procédé selon l'application envisagée.

Dans cette thèse, nous proposons d'identifier et d'expliquer le rôle des espèces actives du plasma sur l'interaction plasma-bois dans une DBD de N_2 et de N_2-O_2 . Pour

ce faire, nous effectuerons une caractérisation exhaustive non seulement des propriétés physico-chimiques de la décharge, mais aussi de celles des surfaces traitées. Ce projet de thèse de doctorat s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre l'Université de Montréal et le consortium pancanadien du secteur forestier FPInnovations. Ce partenaire industriel nous a fourni la DBD, les échantillons de bois à traiter, ainsi qu'un accès privilégié à son infrastructure de recherche en science et technologie du bois.

Le gaz plasmagène N_2 et les mélanges de gaz N_2-O_2 ont été choisis pour plusieurs raisons. D'abord, une étude préliminaire réalisée par les chercheurs de FPInnovations avec la même source DBD avait montré une amélioration significative de l'adhésion entre la surface de bois et un revêtement de polyuréthane-polyacrylate à base aqueuse suite au traitement dans des plasmas de N_2-O_2 [10]. Ce résultat, fort encourageant pour nos partenaires industriels, a ainsi ouvert la voie à plusieurs initiatives de recherche autant fondamentale qu'appliquée sur la modification du bois par plasma. De plus, un tel traitement pourrait permettre l'utilisation d'air comprimé comme gaz plasmagène, réduisant ainsi de manière draconienne les coûts d'opération du procédé.

Par ailleurs, la physique des DBD contenant les gaz N_2 et les mélanges N_2-O_2 est particulièrement intéressante. Les décharges dans N_2-O_2 se manifestent sous un régime appelé décharge filamentaire, constituée de micro-décharges très intenses et de très courtes durées. À l'opposé, la DBD opérant dans N_2 se manifeste généralement sous une forme diffuse appelée décharge « homogène ». Par conséquent, les DBD dans N_2 et N_2-O_2 possèdent des propriétés très différentes et, bien que de nombreux efforts aient été effectués afin de déterminer les conditions permettant l'obtention d'un régime ou de l'autre [11, 12], certains aspects demeurent toujours incompris.

Dans ce contexte, les objectifs spécifiques de ce projet de thèse sont les suivants : (1) *Effectuer une étude fondamentale de pointe des propriétés physico-chimiques des DBD dans N_2 et dans N_2-O_2 .* Pour ce faire, nous aurons recours à des diagnostics électriques (caractéristiques courant-tension) et spectroscopiques (spectroscopie d'émission optique). Dans certains cas, ces mesures seront analysées avec les prédictions de modèles collisionnels-radiatifs couplés ou non à la résolution de l'équation de Boltzmann (modèle cinétique). (2) *Réaliser une étude fondamentale de pointe de la dynamique de*

modification du bois dans des DBD dans N_2 et dans N_2-O_2 . Pour ce faire, les études du plasma seront corrélées à des études détaillées de la mouillabilité de la surface par des mesures d'angles de contact. Celles-ci seront complétées par des analyses de la composition chimique par spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS) et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Dans certains cas, une caractérisation de l'anatomie de la surface par microscopie électronique à balayage (MEB) sera aussi présentée. Afin d'isoler certains aspects du traitement du bois par plasma, comme le rôle des rayons UV, des espèces atomiques N et O, ainsi que de l'ozone, nous effectuerons des traitements sélectifs d'échantillons de bois dans d'autres systèmes comme dans la post-décharge d'un plasma de N_2-O_2 à pression réduite et dans un générateur d'ozone.

Dans ce qui suit, le chapitre 1 porte sur les caractéristiques générales du matériau bois ainsi que sur la physique des DBD et ses différents régimes. Nous effectuerons aussi une revue bibliographique du traitement du bois par plasma froid. Dans le chapitre 2, nous décrirons l'ensemble des méthodes et des dispositifs expérimentaux. Ensuite, le chapitre 3 concernera le rôle des espèces actives de la DBD de N_2 et N_2-O_2 sur la modification des surfaces de bois. Dans le chapitre 4, nous présenterons les compléments de la caractérisation de la DBD permettant de décrire la transition d'une décharge homogène dans N_2 à une décharge filamentaire dans N_2-O_2 . Le chapitre 5 porte sur l'interaction entre les espèces atomiques N et O et les surfaces de bois dans la post-décharge en flux de plasmas de N_2-O_2 . Enfin, nous concluerons et présenterons certaines perspectives pour le domaine.

CHAPITRE 1

NOTIONS GÉNÉRALES ET REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre traite des caractéristiques générales du matériau bois et des décharges étudiées. Dans un premier temps, nous décrivons le matériau étudié en portant une attention particulière à son anatomie et à sa composition chimique. Ensuite, nous expliquerons les principes physiques de base des DBD. Finalement, une revue de la littérature décrivant le traitement du bois par plasma conclura le chapitre.

1.1 Notions générales sur le matériau bois

La nature du bois est extrêmement complexe. D'une part, il s'agit d'un matériau ayant une structure macroscopique propre, pouvant dépendre de plusieurs facteurs comme le type de bois (résineux et feuillus), le type de tissu (bois d'aubier et duramen), son âge, son lieu de croissance, etc. D'autre part, la structure microscopique du bois est elle-même extrêmement complexe, possédant plusieurs constituants chimiques (cellulose, hémicelluloses, lignine, extractibles) pouvant être affectés de manière différente par le traitement par plasma. Cette section vise à présenter certaines caractéristiques de base du matériau bois.

1.1.1 Anatomie du bois

Étant donnée la structure anisotrope du bois, on étudie l'anatomie de ce matériau selon trois plans de coupe perpendiculaires. La figure 1.1 schématise les trois directions principales, c'est-à-dire les directions longitudinale (L), radiale (R) et tangentielle (T) ainsi que les plans principaux qui sont les plans transversal (RT), longitudinal-radial (LR) et longitudinal-tangentiel (LT). Sur la figure 1.1, on peut aussi voir les cernes de croissance annuels se propageant dans la direction radiale lors de la formation des cellules de bois dans l'arbre. Un cerne complet est constitué d'une couche de bois initial (ou bois de printemps) et d'une couche de bois final (ou bois d'été). Le bois initial, qui

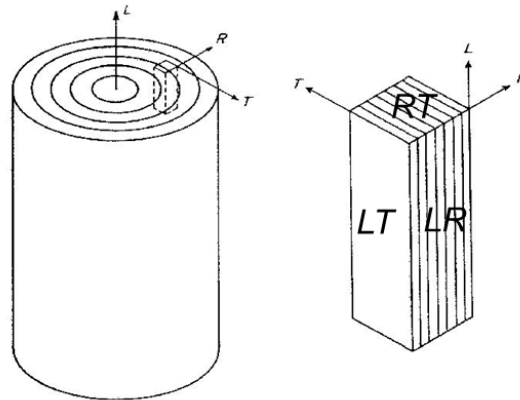


Figure 1.1 : Les trois directions et plans de coupe principaux du bois.

croît au début de l'année, est caractérisé par une faible densité, une couleur plus pâle et des cellules qui ont une paroi mince tandis que le bois final, qui croît plus tard dans l'année, se caractérise par une densité élevée, une couleur plus foncée et des cellules à paroi épaisse. À titre d'exemple, la figure 1.2 montre une coupe transversale de cellules microtomées (fines tranches de tissu ligneux) de deux espèces observées au microscope : l'épinette (à gauche) et l'érable à sucre (à droite). Sur la figure 1.2, le bois initial et le bois final sont identifiés et la région délimitée par une flèche correspond à un cerne complet. On peut constater des différences anatomiques importantes entre les deux espèces. Pour un échantillon d'épinette, la transition entre le bois initial et le bois final s'effectue de façon graduelle, ce qu'on peut observer par une augmentation progressive de l'épaisseur des parois cellulaires à l'intérieur d'un cerne. À l'opposé, pour un échantillon d'érable à sucre, il n'y a pas de transition entre le bois initial et le bois final et les cellules ont à peu près toutes les mêmes dimensions.

La figure 1.3 montre la structure générale de bois de résineux et de feuillus à l'échelle cellulaire. Celle de résineux (à gauche sur la figure 1.3) est constituée de deux types de cellules : les trachéïdes et les cellules de parenchyme du rayon ligneux. Les trachéïdes sont de très longues cellules représentant 90 à 95 % du volume qui sont majoritairement disposées de façon longitudinale. Sur le plan transversal, elles apparaissent sous forme de carrés alignés les uns sur les autres. Elles remplissent les fonctions de support mécanique

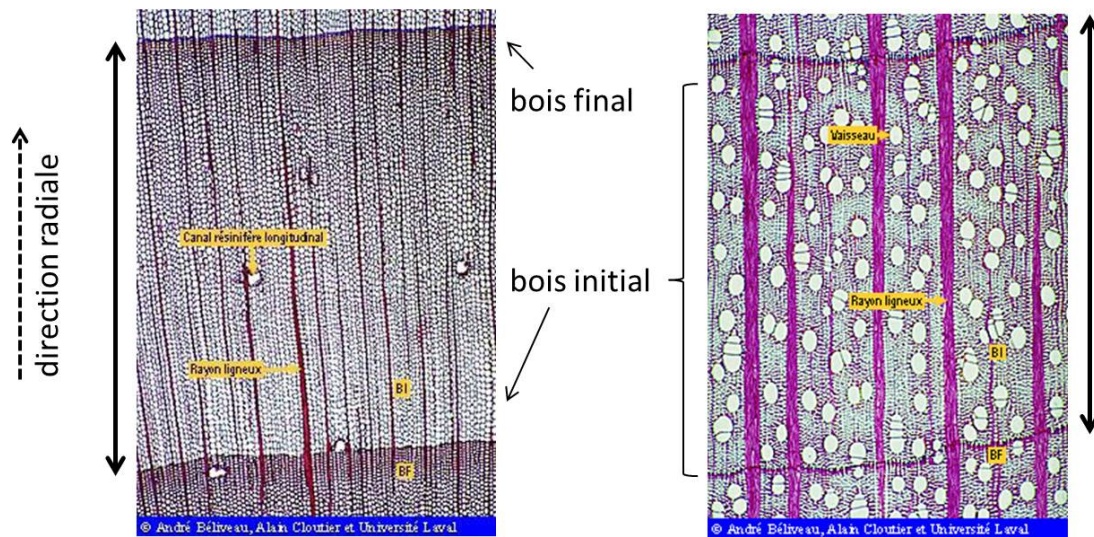


Figure 1.2 : Coupe transversale de cellules microtomées montrant les cernes annuels pour l'épinette (à gauche) et l'érable à sucre (à droite) [adaptée de Alain Cloutier, *Anatomie et structure du bois*, Université Laval].

et de transport de la sève. Les cellules de parenchyme du rayon ligneux sont plus petites, moins longues et souvent orientées dans la direction radiale. Elles assurent la synthèse, le stockage et le transport des substances biochimiques.

Dans un bois de feuillus (à droite sur la figure 1.3), la structure est plus complexe que dans un bois de résineux. On y retrouve un plus grand nombre de types de cellules, de même que plus de variation en dimension, forme et disposition des cellules. De plus, les cellules longitudinales des feuillus ne sont pas alignées en rangées comme celles des résineux. Les rayons ligneux sont plus larges et contiennent plus d'un type de cellules de parenchyme. Dans les bois de feuillus, le transport de la sève ne s'effectue pas par les trachéïdes, mais par de larges tubes continus permettant le transport du liquide qu'on appelle vaisseaux ou pores.

La paroi des cellules est quant à elle composée d'un ensemble de couches ayant une structure et une composition chimique différentes comme le montre la figure 1.4. En effet, on peut y observer la lamelle moyenne, la paroi primaire, les trois sections de la paroi secondaire et la membrane verruqueuse. La lamelle moyenne sert à souder entre elles les cellules adjacentes et à assurer la cohésion des tissus. Son épaisseur varie entre

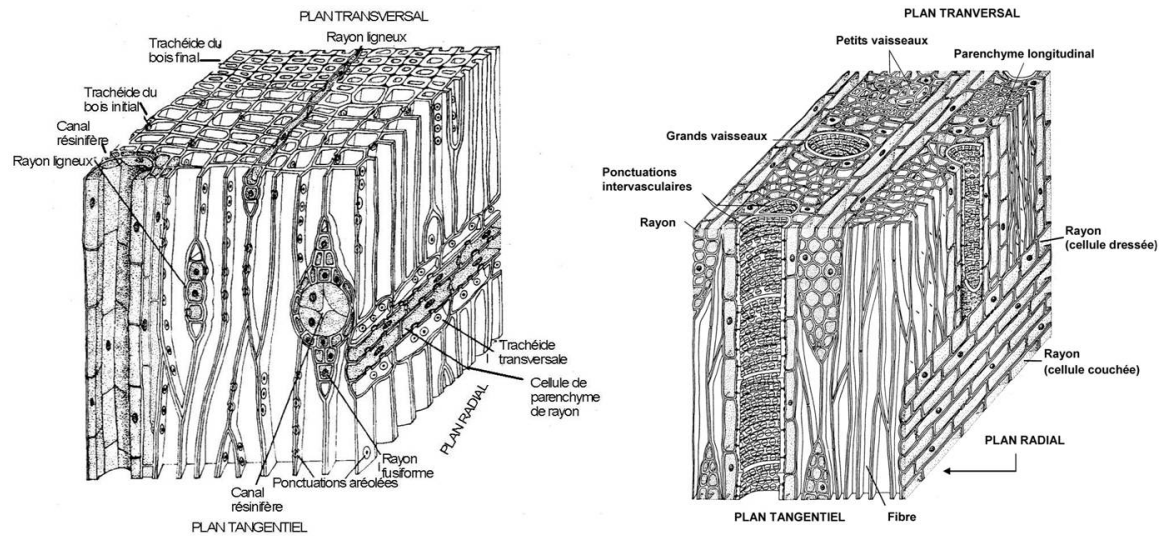


Figure 1.3 : Structure microscopique générale de bois de résineux (à gauche) et de feuillus (à droite) [Alain Cloutier, *Anatomie et structure du bois*, Université Laval, adaptée de[13]].

0,2 et 2,0 μm . La paroi primaire ne fait qu'environ 0,1 μm d'épaisseur et joue le rôle de séparateur entre la lamelle moyenne et la paroi secondaire. Cette dernière est divisée en trois couches (S_1 , S_2 et S_3) qui diffèrent par leur épaisseur, leur composition chimique et l'orientation de leurs fibres. Nous décrirons plus en détail la composition chimique de la paroi cellulaire dans la section suivante.

1.1.2 Composition chimique du bois

La structure chimique du bois se distingue de la plupart des matériaux polymères conventionnels par son importante hétérogénéité. Le bois est formé de trois constituants structuraux polymériques : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. À ceci s'ajoute de petites molécules faiblement liées, appelées extractibles, se trouvant entre les constituants structuraux. Le tableau 1.I montre les concentrations relatives de ces différents composants chimiques dans les essences de résineux et de feuillus typiques de la région tempérée. Notons que ces concentrations peuvent varier selon plusieurs paramètres et sortir des limites indiquées dans le tableau 1.I. Par exemple, outre la différence entre bois de résineux et bois de feuillus, on peut observer des écarts considérables pour diffé-

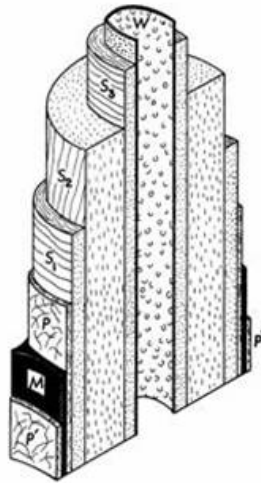


Figure 1.4 : Représentation schématique de la paroi cellulaire du bois. M : lamelle moyenne; P et P' : paroi primaire; S₁ : couche externe de la paroi secondaire; S₂ : couche médiane de la paroi secondaire; S₃ : couche interne de la paroi secondaire; W : membrane verruqueuse [14].

rents genres au sein d'une même famille (ex. pins (*Pinus*) et épinettes (*Picea*)) ou pour différentes espèces au sein d'un même genre (ex. érable à sucre (*Acer saccharum*) et érable rouge (*Acer rubrum*)). De plus, la composition chimique peut aussi varier fortement en fonction des conditions et du lieu de croissance de l'arbre, de son âge ainsi que de la position radiale (bois d'aubier et duramen) et longitudinale de la section étudiée. Dans ce qui suit, une description sommaire des constituants chimiques principaux du bois sera offerte.

Constituants	Résineux (%)	Feuillus (%)
Cellulose	42±2	45±2
Lignine	28±3	20±4
Hémicelluloses	27±2	30±5
Extractibles	3±2	5±3

Tableau 1.I : Composition chimique moyenne du bois de résineux et de feuillus de la zone tempérée[15].

La cellulose

La cellulose est le principal constituant du bois. On la retrouve sous la forme de longues chaînes polymériques à base d'unités monosaccharides β -D-glucopyranose. Deux unités β -D-glucopyranose inversées sont assemblées par une liaison osidique $\beta(1 \rightarrow 4)$ pour former un motif cellobiose, tel qu'illustré sur la figure 1.5.

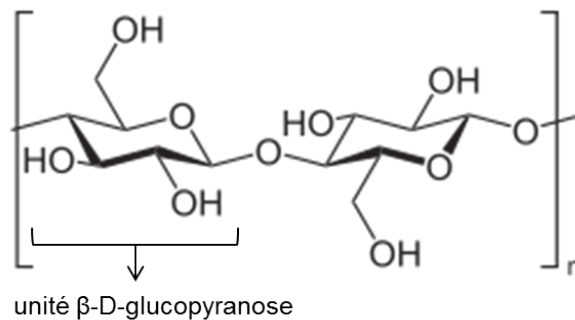


Figure 1.5 : Monomère de la cellulose (cellobiose).

La répétition linéaire du motif mène à la formation de longues chaînes de cellulose, comme le montre la figure 1.6. Le degré de polymérisation (DP) de la cellulose, défini comme le nombre d'unités cellobiose dans une chaîne de cellulose, se situe autour de 10 000 pour la cellulose du bois [16]. La cellulose peut se manifester sous deux formes cristallines distinctes (triclinique ou monoclinique) ou sous forme amorphe.

La figure 1.6 montre la structure supramoléculaire de la cellulose, qu'on peut observer par la présence de liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires que font les fonctions hydroxyl (OH) en périphérie du cycle. Ces liaisons hydrogène se forment toutes sur le même plan, reliant ainsi les chaînes de cellulose entre elles sous forme de feuillets. Les feuillets de chaînes cellulosiques s'empilent les uns sur les autres à l'aide de liaisons plus faibles de type Van der Waals. Les chaînes s'agencent ensuite en microfibrilles puis en fibres de cellulose.

Les hémicelluloses

Tout comme la cellulose, les hémicelluloses sont faits de polysaccharides, à la différence que les sucres constitutifs peuvent être de différents types. On les retrouve sous

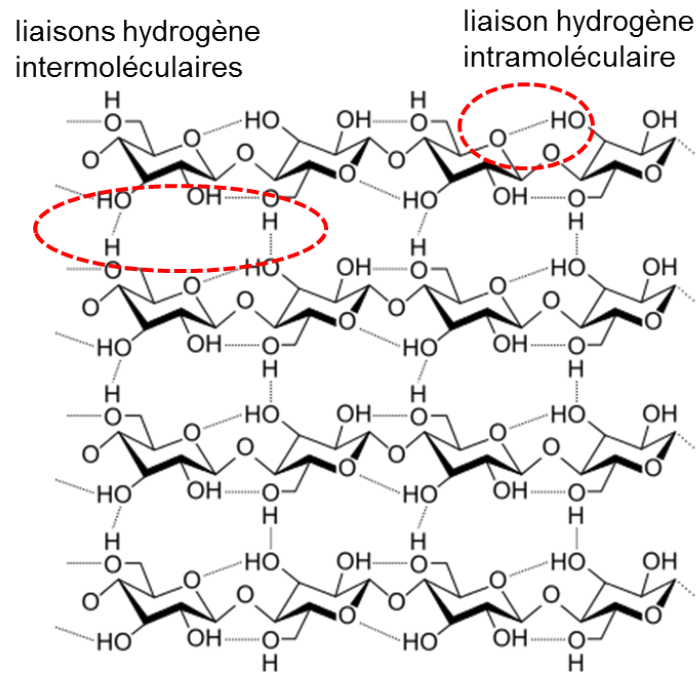


Figure 1.6 : Structure supramoléculaire de la cellulose.

forme d'hexoses (glucoses, galactoses, mannoses), de pentoses (xyloses, arabinoses) et d'acides uroniques. À titre comparatif, la cellulose n'est formée que d'un type d'hexose (glucose). La figure 1.7 illustre certains de ces sucres. La plupart des hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides, ce qui signifie qu'ils sont constitués de différents sucres au sein d'une même chaîne. De plus, il n'est pas rare d'observer des branches ramifiées au polymère. À titre d'exemple, la figure 1.8 montre l'O-acétyl-glucuronoxylane, une hémicellulose dominante du bois des feuillus. La chaîne principale est constituée de xyloses et elle est ramifiée avec un acide glucuronique qu'on retrouve à chaque 10 unités xylose. On peut aussi y voir plusieurs groupements acétyle substitués aux groupements hydroxyle.

En raison de leur haute hétérogénéité et de la ramification de leurs chaînes, les hémicelluloses ne possèdent pas la structure compacte de la cellulose. Elles se retrouvent sous forme amorphe et leur DP ne dépasse pas 200 [15]. Comme elles ne forment pas de liaisons hydrogène, elles peuvent être attaquées facilement par divers agents chimiques comme l'eau durant le séchage du bois [15] ou lors de traitements thermiques [15, 17].

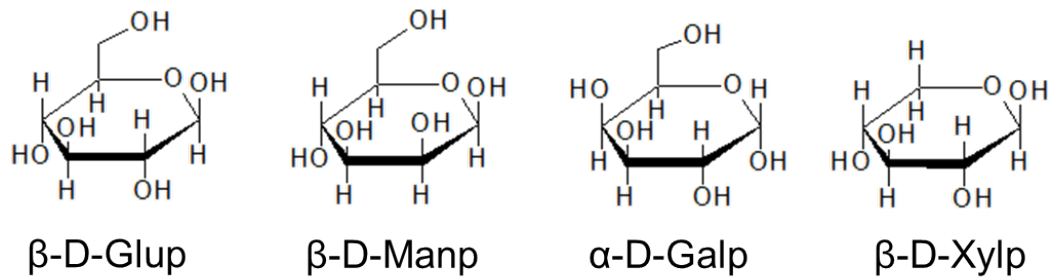


Figure 1.7 : Sucres constitutifs des hémicelluloses du bois : le β -D-glucopyranose, le β -D-mannopyranose, l' α -D-galactopyranose et le β -D-xylopyranose.

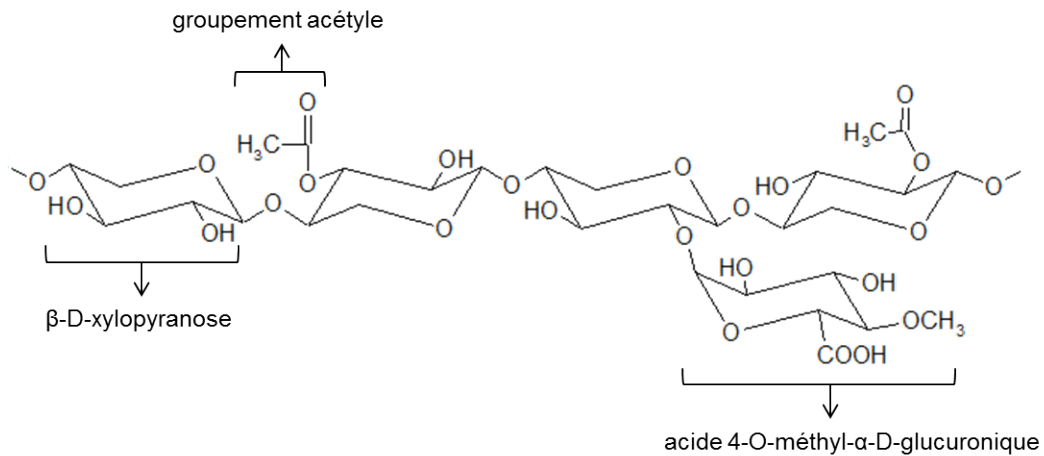


Figure 1.8 : Exemple de structure (partielle) d'une hémicellulose (O-acétylglucuronoxylane) du bois de feuillus.

La lignine

La lignine est un polymère amorphe et non linéaire, constitué en partie de cycles aromatiques et phénoliques. La lignine est de nature hydrophobe et on la retrouve dans la paroi cellulaire, où elle contribue à la rigidité et à l'imperméabilité de celle-ci. Sa structure chimique est complexe et possède une grande variabilité selon les espèces. À la base, on retrouve des unités phénylpropane, tel que présenté sur la figure 1.9, qui peuvent s'agencer de différentes manières à l'aide de liaisons éther (C-O-C) et de liaisons carbone-carbone (C-C). La figure 1.10 représente la structure possible d'une lignine, où on peut y voir plusieurs sous-structures différentes. De plus, il n'est pas rare d'observer

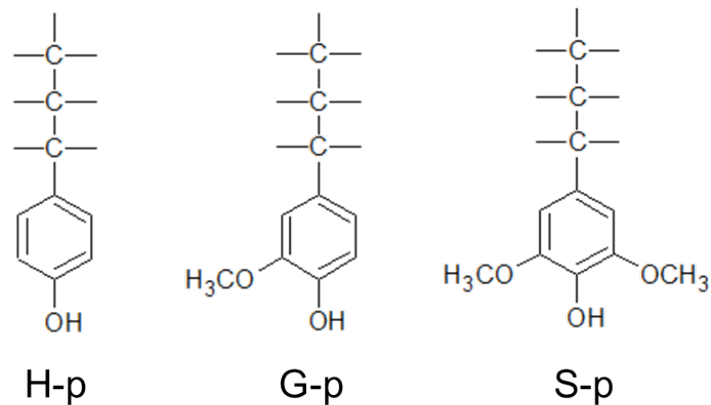


Figure 1.9 : Unités phénylpropane à la base des lignines : p-hydroxyphénylpropane (H-p), guaiacylpropane (G-p) et syringylpropane (S-p).

des liaisons covalentes entre la lignine et les hémicelluloses [15].

Les extractibles

Les extractibles sont des composés de faible masse qui, comme leur nom l'indique, peuvent être extraits du matériau à l'aide d'eau ou de différents solvants (alcool, éther, benzène). Il existe plusieurs classes d'extractibles. Parmi celles-ci, notons les polyphénols, les terpènes, les monosaccharides, les composés aliphatiques (graisses, cires, acides gras) et les constituants inorganiques alcalins et alcalino-terreux (Na, K, Ca, Mg). On peut observer différents types d'extractibles d'une essence de bois à l'autre et leur concentration peut varier de manière importante selon des facteurs anatomiques, génétiques et géographiques. Les extractibles déterminent certaines propriétés physiques du bois comme la couleur, l'odeur et l'acidité du bois. De plus, ils peuvent avoir une influence considérable sur le comportement du bois vis-à-vis l'adhésion, le séchage et le blanchiment des pâtes [15].

Ainsi, les différents constituants structuraux du bois exercent chacun un rôle différent au sein de la structure de la paroi cellulaire. De manière générale, la cellulose, de part sa structure compacte, assure les propriétés mécaniques du bois. Les hémicelluloses constituent la matrice dans laquelle on retrouve la cellulose tandis que la lignine sert de "colle" entre les cellules. Il est important de préciser que les constituants structuraux

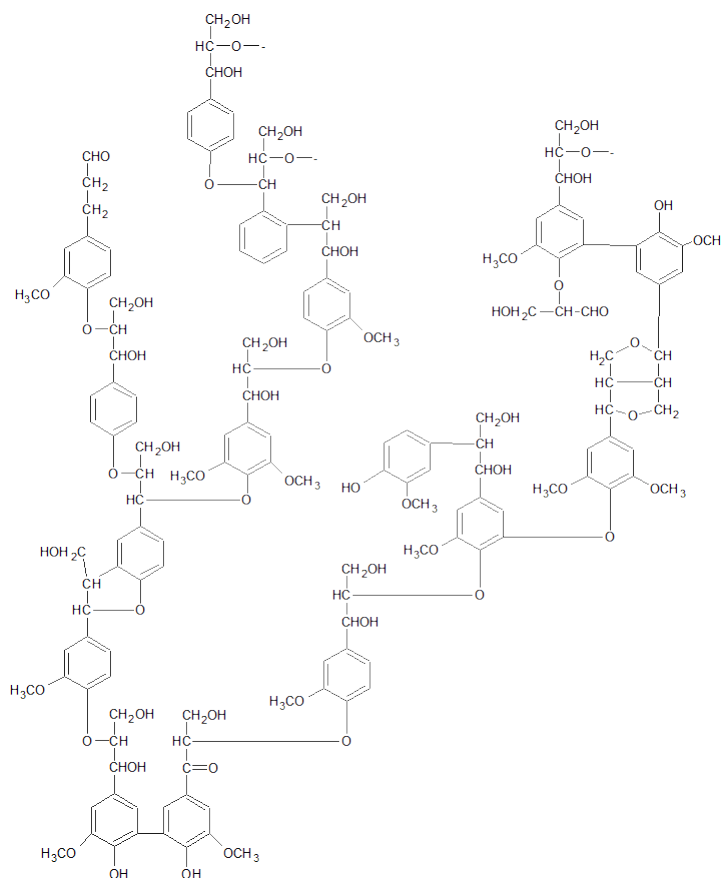


Figure 1.10 : Structure possible d'une lignine de bois résineux [18].

du bois ne se répartissent pas de manière homogène dans les différentes sections de la paroi cellulaire. La figure 1.11 montre un exemple de distribution. On peut y voir que la cellulose se concentre surtout dans la section S_2 de la paroi secondaire (voir figure 1.4) et que la concentration des hémicelluloses est la plus forte dans les sections S_2 et S_3 . La lignine, quant à elle, se concentre le plus dans la lamelle moyenne alors qu'elle est minimale dans la section S_3 de la paroi secondaire.

Signature infrarouge du bois

Pour analyser la signature chimique du bois, une des approches utilisées est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La figure 1.12a montre un exemple de spectre infrarouge d'un échantillon de bois (érable à sucre). Le pic large et intense

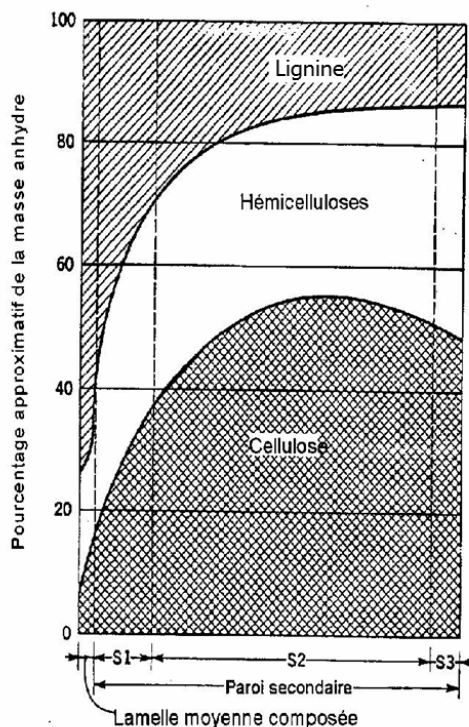


Figure 1.11 : Distribution des constituants chimiques de la paroi cellulaire [19].

entre 3800 et 3000 cm^{-1} correspond aux fonctions OH tandis que le pic moins intense et moins large entre 3000 et 2600 cm^{-1} correspond aux fonctions CH_2 et CH_3 . La partie du spectre entre 1800 et 700 cm^{-1} constitue l'« empreinte digitale » de l'échantillon. Elle est formée de bandes attribuées à des liaisons doubles ou simples comme celles identifiées dans le tableau 1.II. Dans le cas du bois, ces fonctions chimiques proviennent principalement de ses constituants structuraux. Sur la figure 1.12b, on peut observer le spectre infrarouge de la lignine, de la cellulose et d'une hémicellulose. On voit que, bien que tous ces polymères contiennent les bandes de OH et CH_x entre 3800 et 2600 cm^{-1} , leur empreinte digitale peut différer grandement. En particulier, la cellulose et l'hémicellulose montrent un pic important à 1055 cm^{-1} associé aux fonctions C-O qu'on retrouve en abondance dans ces polymères (voir section 1.1). À l'opposé, dans le spectre de la lignine, ce pic est absent, mais on peut voir une plus grande importance des pics associés aux liaisons doubles comme les liaisons carbonyle et carboxyl ($\text{C}=\text{O}$) et les liaisons

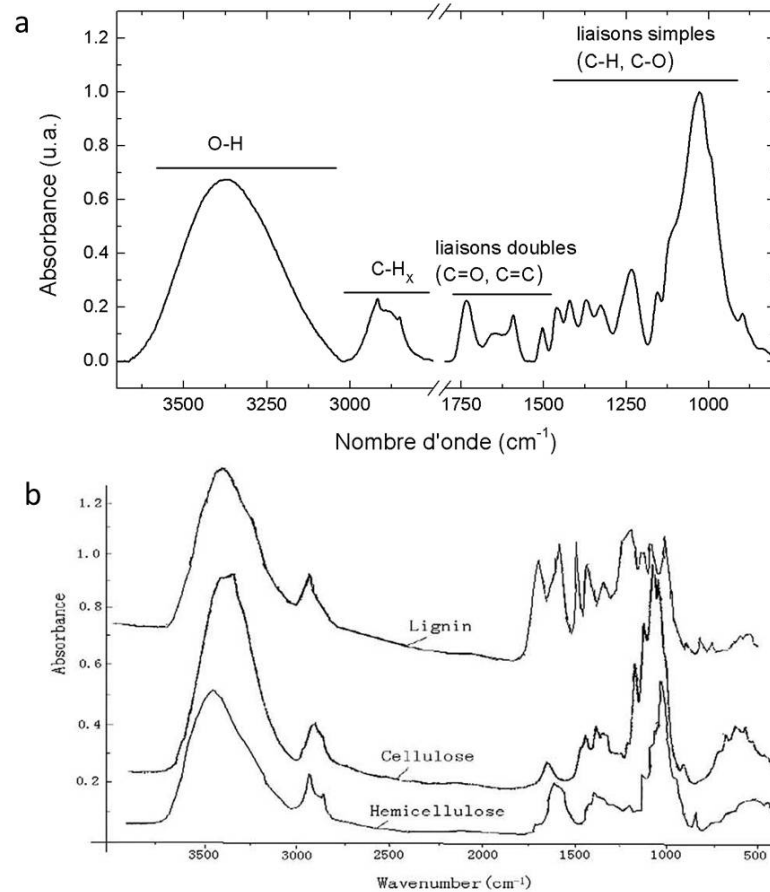


Figure 1.12 : Spectre FTIR a) d'un échantillon d'érable à sucre et b) des trois composants structuraux du bois [20].

C=C dans les cycles aromatiques (voir section 1.1). Ainsi, le spectre du bois montre une convolution de toutes les bandes associées à ses divers composants et, par conséquent, son analyse peut être extrêmement complexe et doit faire l'objet d'un examen minutieux.

1.2 Physique de la décharge à barrière diélectrique

La décharge à barrière diélectrique (DBD) est une décharge de type capacitif formée entre deux électrodes dont au moins l'une des deux est recouverte d'un diélectrique (verre, silice fondue, alumine, etc.). Comme l'illustre la figure 1.13, plusieurs configurations de DBD sont possibles, ce qui donne lieu à des plasmas à géométrie plane,

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3800-3000	Étirement O-H
3000-2600	Étirement C-H _x
1736	Étirement C=O (non conjugué)
1655	Étirement C=O (conjugué)
1595	Étirement C=O et C=C
1504	Étirement C=C
1459	Étirement C=C et déformation C-H asymétrique (lignine)
1423	Déformation C-H asymétrique
1372	Déformation C-H symétrique
1326	Agitation hors plan C-H ₂ (cellulose)
1267	Étirement C-O (lignine)
1236	Étirement C-O (lignine)
1158	Étirement C-O-C asymétrique (cellulose, hémicellulose)
1113	Association O-H (cellulose, hémicellulose)
1055	Étirement C-O (cellulose, hémicellulose)
1042	Étirement C-O
1000	Étirement C-O (cellulose, hémicellulose)
900-700	C-H
700-400	Étirement C-C

Tableau 1.II : Attribution des principales bandes de spectroscopie infrarouge aux différentes fonctions chimiques observées dans le bois [16].

cylindrique, etc. La clé de l'obtention d'un plasma froid à la pression atmosphérique avec la DBD provient justement de la présence du diélectrique sur l'une ou l'autre des électrodes. Lors de la formation de la décharge, les électrons captés par le diélectrique recouvrant l'électrode restent piégés à la surface, de sorte que l'accumulation des charges en surface induit un champ électrique local s'opposant au champ électrique appliqué. Ce champ induit met fin prématurément à la décharge avant qu'il y ait pu avoir un chauffage important du gaz [2, 11].

Dans les DBD, la distance entre les deux électrodes varie typiquement entre 0,01 et 10 mm et les tensions alternatives nécessaires à la création du plasma sont dans la gamme des kHz avec des amplitudes de l'ordre de la dizaine de kV. Comme les fréquences d'opération des DBD sont beaucoup plus faibles que la fréquence de collision entre les électrons et les neutres ($\sim 10^{12}$ Hz à la pression atmosphérique), on considère que les

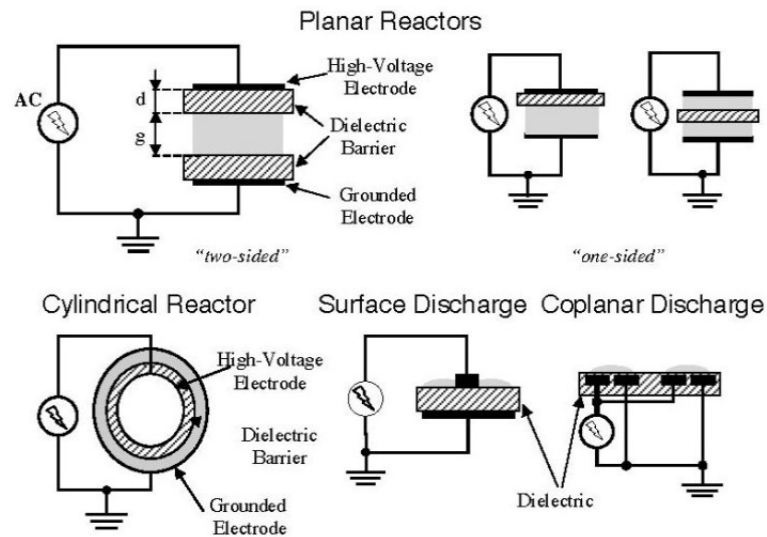


Figure 1.13 : Décharges à barrière diélectrique de diverses géométries [4].

électrons suivent totalement le champ électrique instantané. Ainsi, durant une alternance donnée, la décharge évolue à chaque instant de manière analogue à celle d'un plasma en courant continu. Par conséquent, nous ferons d'abord un rappel des propriétés générales des décharges de type capacitif en courant continu, puis nous verrons comment celles-ci sont affectées par la présence du diélectrique et par le changement de polarité des électrodes. Nous décrirons ensuite les deux régimes sous lesquels peut se manifester la DBD : la décharge filamentaire et la décharge diffuse, plus communément appelée décharge « homogène ».

1.2.1 Généralités sur les décharges en courant continu

La figure 1.14 présente un schéma de la décharge en courant continu constituée d'une chambre à vide remplie d'un gaz plasmagène et de deux électrodes planes auxquelles on applique une différence de potentiel. En modifiant la valeur de la tension aux bornes du générateur, on peut faire varier le courant i circulant dans le circuit. Selon la valeur de i en fonction de V , on obtient un régime de décharge particulier. La figure 1.15 montre un exemple de courbe caractéristique $V-i$ de la décharge pour un plasma à pression ré-

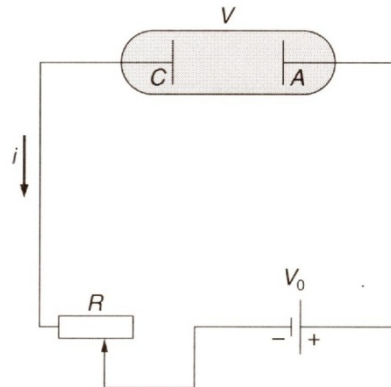


Figure 1.14 : Circuit d'alimentation d'un tube à décharge en courant continu [21].

duite. Pour de très faibles courants (entre A et B), la décharge ne peut pas se maintenir d'elle-même : on dira qu'elle est non autonome [21]. En effet, les courants générés sont issus d'un agent extérieur, comme, par exemple, l'effet photoélectrique si la décharge est éclairée par une source lumineuse. Lorsqu'on s'approche du point B, les mécanismes créant des électrons dans la décharge prennent de plus en plus d'importance par rapport aux sources externes de sorte que le courant prend la forme suivante [21] :

$$i = i_0 \left(\frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)} \right). \quad (1.1)$$

Dans (1.1), i_0 est le courant dû aux sources extérieures qui produisent les premiers électrons de la décharge, d est la distance entre les électrodes et α et γ sont respectivement le coefficient de Townsend et le coefficient d'émission secondaire de la cathode, tous deux associés aux mécanismes de gain d'électrons dans la décharge.

Le premier processus (relié au coefficient α) concerne les électrons accélérés sous l'effet du champ électrique. Lorsque leur énergie cinétique atteint l'énergie seuil d'ionisation de l'atome, une collision ionisante peut avoir lieu. L'électron supplémentaire issu de la réaction, ainsi que l'électron incident, sont ensuite accélérés par le champ menant à une répétition du procédé et donc à une cascade électronique (voir figure 1.16a). Dans ce régime, le nombre d'électrons créés suit une croissance exponentielle avec la distance x à partir de la cathode [2] :

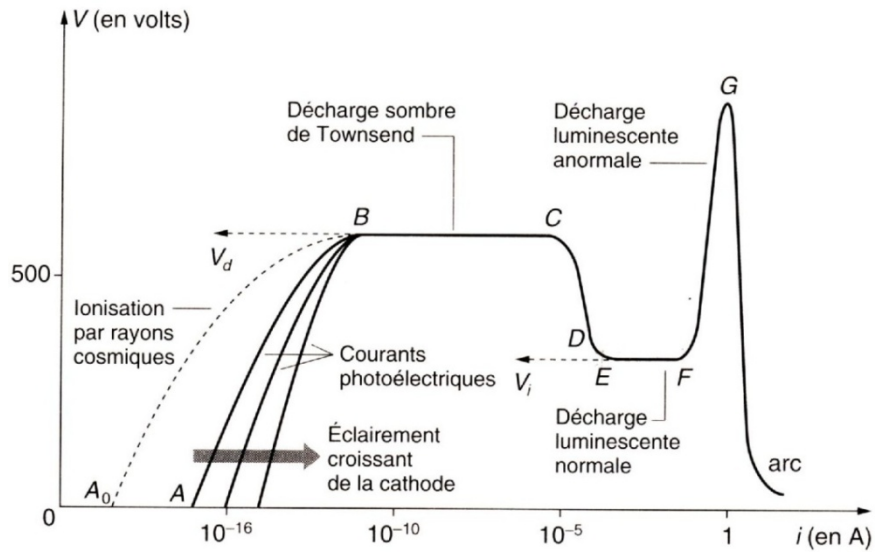


Figure 1.15 : Régimes de décharge en courant continu [21].

$$n_e(x) = Ae^{\alpha x}, \quad (1.2)$$

où A est une constante et α est le coefficient de Townsend, soit le nombre de collisions d'ionisation par unité de distance parcourue dans la direction du champ électrique.

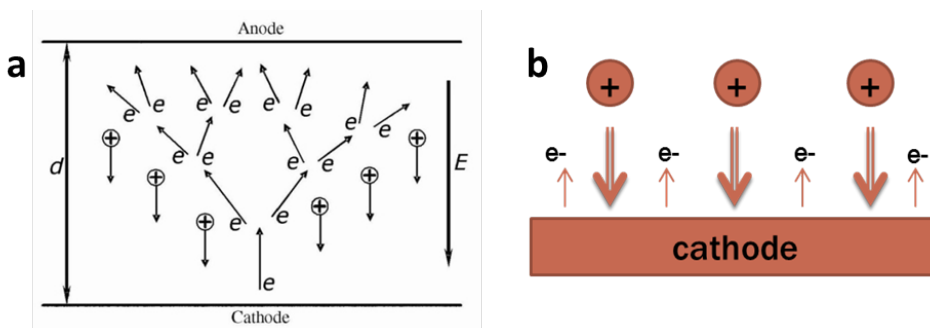


Figure 1.16 : Schéma a) d'une avalanche électronique [2] et b) de l'émission d'électrons secondaires de la cathode.

Un deuxième mécanisme de création d'électrons, qui peut s'avérer important selon les conditions opératoires, est l'émission d'électrons secondaires par la cathode. Il s'agit de l'éjection d'électrons sous l'effet d'espèces énergétiques incidentes sur la surface,

principalement les ions accélérés dans la gaine, mais aussi des atomes dans un état excité et des photons (figure 1.16b). Dans le cas des ions dans la gaine, le coefficient d'émission d'électrons secondaires est défini comme :

$$\gamma_i = \frac{\text{nbre électrons émis}}{\text{nbre ions incidents}}. \quad (1.3)$$

Ce coefficient est étroitement lié aux propriétés de la surface de l'électrode et à sa composition chimique en particulier [21]. Lorsque les gains d'électrons via les mécanismes illustrés à la figure 1.16 surpassent les gains externes, il y a claquage et la décharge devient autonome. La tension nécessaire pour atteindre ce régime est appelée potentiel disruptif (point B sur la figure 1.15) et sa valeur précise dépend de la nature du gaz ainsi que du produit de la pression p et de la distance inter-électrode d .

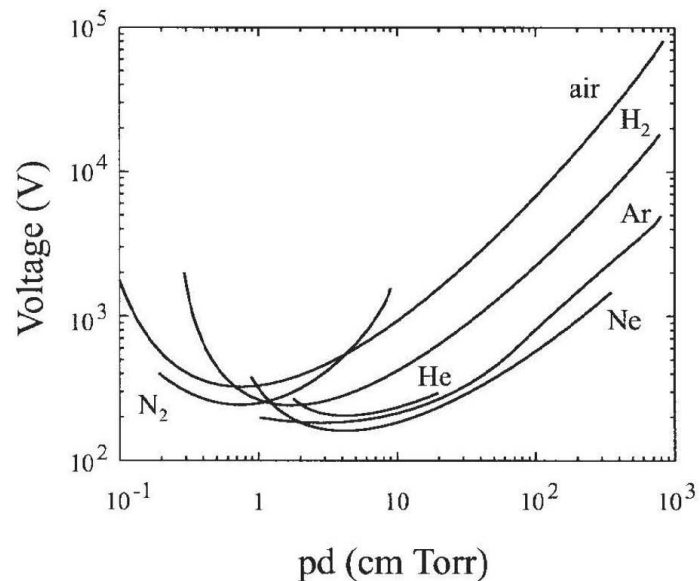


Figure 1.17 : Courbes de Paschen pour différents gaz [1].

Les courbes de Paschen (figure 1.17) illustrent l'évolution du potentiel disruptif en fonction du produit pd pour différents gaz. Par exemple, pour l'argon, on peut voir un minimum entre 1 et 10 cm torr. Afin d'expliquer qualitativement ce comportement, il est plus simple de considérer la pression comme un indice de l'inverse du libre parcours

moyen des particules λ . Ainsi, le produit pd devient un simple rapport entre les deux distances :

$$pd \propto \frac{d}{\lambda}. \quad (1.4)$$

Lorsque $\lambda \gg d$, il est difficile de trouver des partenaires pour les collisions d'ionisation sur le parcours reliant les deux électrodes, de sorte qu'il faut compenser en donnant plus d'énergie aux électrons. À l'opposé, si $\lambda \ll d$, les pertes par recombinaison en volume deviennent trop importantes et, par conséquent, il faut compenser par une augmentation de la tension afin de maintenir le niveau d'ionisation.

À partir du moment où le potentiel disruptif est atteint, la décharge évolue dans un régime appelé décharge de Townsend (partie B à C de la figure 1.15). Celle-ci est caractérisée par de faibles courants et, par conséquent, une faible luminosité, ainsi qu'un champ électrique quasi-constant dû à l'absence de charges d'espace. Les densités électroniques sont faibles ($\sim 10^8 \text{ cm}^{-3}$) et le procédé d'avalanche électronique s'étend sur toute la distance séparant les électrodes.

Au fur et à mesure que le courant augmente, la décharge émet de plus en plus de lumière et la tension aux bornes des électrodes diminue (C à F). Dans ces conditions, comme la densité de particules chargées augmente, les effets de charge d'espace deviennent importants et la décharge montre des zones lumineuses et des zones sombres telles qu'illustrées à la figure 1.18. On appelle ce régime la décharge luminescente. Dans la colonne positive, il y a autant de charges positives que négatives (plasma macroscopiquement neutre). Seul un faible champ électrique est présent pour assurer la circulation du courant. Dans la région anodique, où le potentiel est positif par rapport à celui du plasma, il existe une région non neutre dans laquelle la densité d'électrons est supérieure à celle des ions (gaine électronique). À l'opposé, dans la région où le potentiel est négatif par rapport à celui du plasma (région cathodique), la densité d'ions positifs est supérieure à celle des électrons (gaine ionique). Dans la région cathodique, la figure 1.18 montre une deuxième région lumineuse très intense appelée lueur négative. Celle-ci provient des électrons secondaires émis par la cathode suite à son bombardement par les

ions accélérés dans la gaine. Vu la présence d'un champ électrique de charge d'espace, les électrons sont accélérés à des énergies suffisantes pour l'excitation et l'ionisation, d'où la présence d'une zone lumineuse intense. Une fois leur énergie perdue par collision, ils n'ont plus suffisamment d'énergie pour subir d'autres collisions ionisantes, d'où la présence d'une région sombre (zone de Faraday).

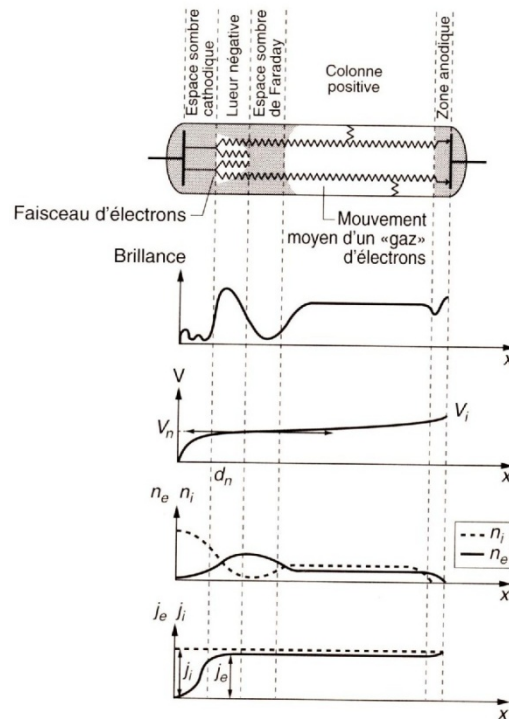


Figure 1.18 : Régions et propriétés physiques d'une décharge lumineuse [21].

Si on continue à augmenter le courant de la décharge, le champ électrique de charge d'espace devient si important que la décharge lumineuse ne peut plus se maintenir, passant ainsi au régime anormal et ensuite au régime d'arc. Ce dernier est caractérisé par des densités de particules chargées très élevées et, par conséquent, les températures du gaz sont très importantes. C'est pour éviter cette transition vers les plasmas d'arc et donc vers les plasmas thermiques qu'on aura recours à la barrière diélectrique constituant l'élément central des DBD. Tel que mentionné précédemment, au fur et à mesure que les charges s'accumulent à la surface du diélectrique, celles-ci vont induire un champ électrique local s'opposant au champ électrique dans la décharge. Lorsque le champ total

résultant devient nul, la décharge prend fin prématurément. Cette fin abrupte empêche un chauffage excessif du gaz résiduel, permettant ainsi d'éviter la transition vers un arc électrique thermique. La DBD peut évoluer dans deux modes d'opération : la décharge filamentaire et, sous certaines conditions, la décharge homogène.

1.2.2 La décharge à barrière diélectrique filamentaire

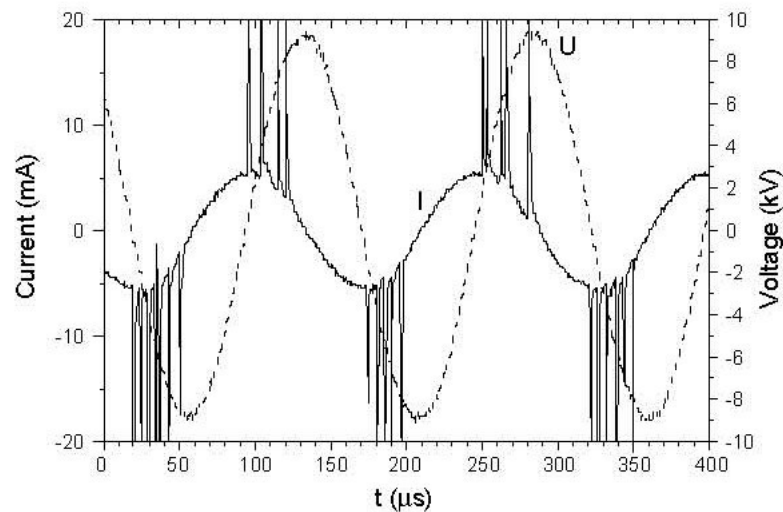


Figure 1.19 : Caractéristiques électriques d'une décharge filamentaire dans l'air [4].

La décharge filamentaire est le plus commun des régimes d'opération des DBD. Celle-ci est formée d'une multitude de micro-décharges de faible diamètre ($\sim 100 \mu\text{m}$) et de courte durée de vie ($< 100 \text{ ns}$) qui se déclenchent simultanément et se répartissent de manière plus ou moins aléatoire sur la surface de l'électrode. Le caractère filamentaire d'une DBD se manifeste directement par ses caractéristiques électriques. En effet, lorsque la tension appliquée au gaz est supérieure au potentiel disruptif, des pics de courant intenses et très courts apparaissent dus à la formation de micro-décharges (voir figure 1.19).

De manière générale, une micro-décharge est créée à partir d'un mécanisme de claquage des électrodes qu'on appelle « streamer », particulier aux décharges à la pression atmosphérique et qui diffère du simple mécanisme d'avalanche électronique présenté

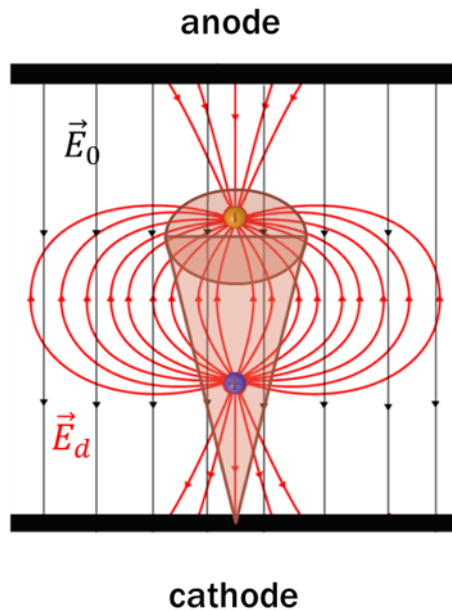


Figure 1.20 : Schéma de l'évolution d'un « streamer » : champ électrique appliqué (\vec{E}_0) et champ du dipôle induit (\vec{E}_d).

précédemment. Le « streamer » débute par un processus d'avalanche électronique qui, à cause des fréquences de collision élevées à la pression atmosphérique, mène à de hautes densités de charges créées localement. Sous l'effet du champ électrique, les électrons et ions produits dans le volume auront tendance à se séparer. De plus, considérant la différence de mobilité importante entre les deux espèces ($\mu_i \ll \mu_e$), les ions demeurent quasi-immobiles alors que les électrons se déplacent rapidement en restant groupés, ce qui mènera à une distribution en forme de « goutte » avec une tête de charges négatives et une queue de charges positives. Cette configuration de type dipôle électrique est illustrée à la figure 1.20. La création du dipôle va amplifier le champ électrique devant le nuage d'électrons, ce qui va accélérer l'ionisation. À l'opposé, entre les deux régions chargées, le champ électrique sera amoindri, ce qui va ralentir l'ionisation. Ainsi, au fur et à mesure que les électrons s'approchent de l'anode, le nuage de charges s'élargit et la distance entre les ions et les électrons augmente. Le champ induit devient alors de plus en plus important et ceci aura comme résultat la création d'un canal conducteur avec de très hautes densités de particules chargées.

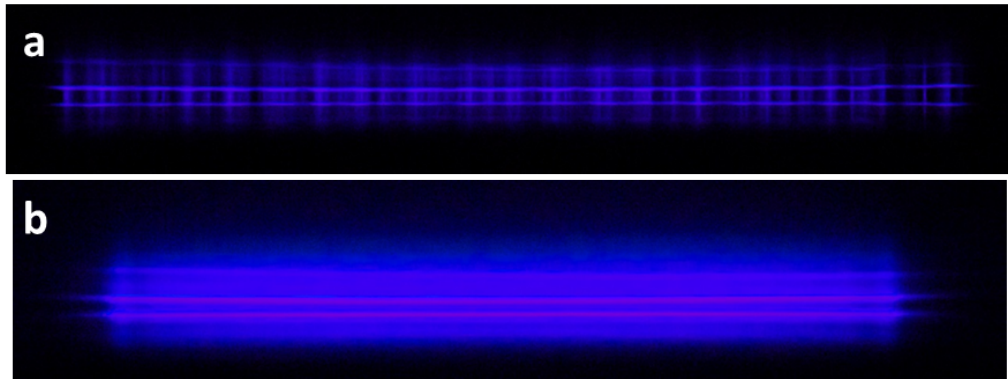


Figure 1.21 : Lumière émise par une DBD en régime filamentaire dans l'air (a) et en régime homogène dans N_2 (b)[UdeM, 2012].

Le rôle du diélectrique au sein de la décharge filamentaire ne se limite toutefois pas à la prévention du régime d'arc et donc au contrôle de la température du gaz. En effet, la présence de charges résiduelles piégées à la surface joue un rôle important sur le développement des décharges ultérieures puisque le surplus d'électrons situés à l'endroit où une micro-décharge s'est formée va faciliter la formation de la décharge au même endroit après l'inversion de la polarité des électrodes. Ainsi, on observera la formation de *filaments*, soit des groupes de micro-décharges, au même endroit et à des cycles différents, ce qui donne lieu aux profils d'émission lumineuse présentés à la figure 1.21a.

Bien que le régime filamentaire soit le mode d'opération le plus fréquent de la DBD, il peut s'avérer carrément inadéquat pour le traitement de certains matériaux, en particulier ceux sensibles à la chaleur comme les polymères (bois, textile). Par exemple, la figure 1.22 montre une étude de vieillissement de la composante polaire de l'énergie de surface du polypropylène (nulle avant traitement) suite à un traitement dans un plasma d'hélium à la pression atmosphérique. On peut voir que le traitement dans une décharge diffuse (GD) mène à une amélioration plus importante de l'énergie de surface que le traitement dans une décharge filamentaire (FD). De plus, dans certains cas, le traitement dans une décharge filamentaire peut avoir un effet destructeur sur l'échantillon. Par exemple, lors du traitement de fibres de polyester dans une décharge filamentaire (figure 1.23), on peut observer des dommages créés aux interstices des fibres, vis-à-vis l'endroit où le filament s'est préférentiellement formé. Dans ce contexte, des efforts im-

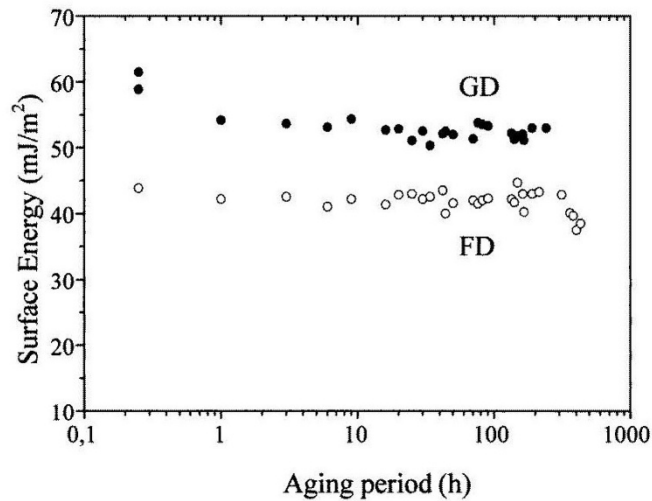


Figure 1.22 : Énergie de surface du polypropylène en fonction du temps après traitement dans des décharges homogènes et filamenteuses [22].

portants ont été consacrés à l'échelle internationale à la mise au point de décharges non filamenteuses, et ce, même à des pressions voisines de l'atmosphère.

1.2.3 La décharge à barrière diélectrique homogène

L'étude des DBD non filamenteuses a été entamée dans les années 1990, et chacune des équipes impliquées a proposé sa propre nomenclature. En effet, Okazaki parle de décharge lumineuse à la pression atmosphérique (*atmospheric pressure glow discharge*) [24], Roth a utilisé le terme plasma uniforme d'une décharge lumineuse à une atmosphère (*one atmosphere uniform glow discharge*) [25] et Massines fait référence à un terme plus général de décharge homogène [26]. La confusion au sujet de la nomenclature des DBD non filamenteuses se retrouve aussi dans l'absence d'un consensus sur la définition d'une décharge homogène. Pour certains, cette définition fait directement référence aux paramètres d'opération : il s'agit d'une décharge au courant limité. Pour d'autres, dont les critères sont plus restrictifs, la décharge homogène se définit comme une décharge obtenue par un mécanisme d'avalanche électronique lent (par opposition au « streamer » rapide qui dirige la décharge filamenteuse). Néanmoins, dans tous les cas,

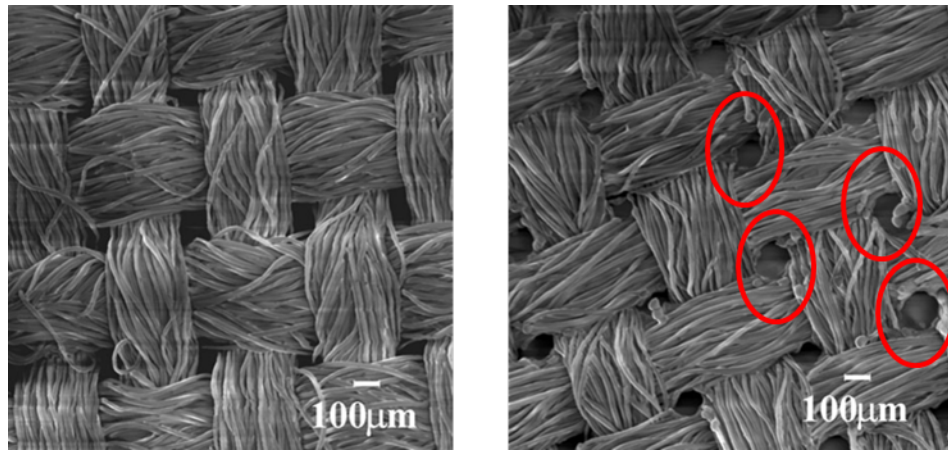


Figure 1.23 : Fibres de polyester non traitées (à gauche) et traitées dans une DBD filamentaire (à droite) [23]. Des dommages (cercles) sont visibles aux interstices des fibres.

le critère commun qui définit la décharge homogène est l'absence de micro-décharges dans les courbes courant-tension. À titre d'exemple, la figure 1.24 montre le courant dans une décharge homogène, caractérisé par un seul pic de courant plutôt que par des pics intenses et courts comme dans la décharge filamentaire (figure 1.19).

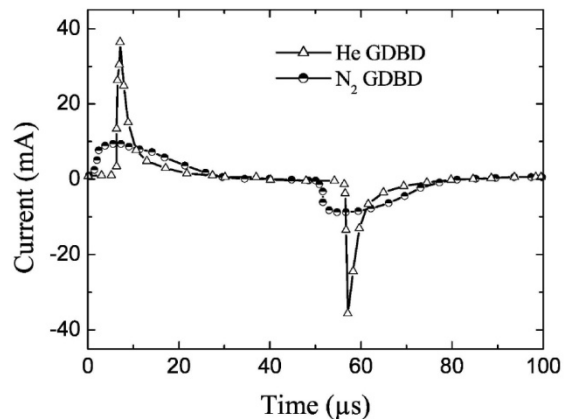


Figure 1.24 : Courants dissipés dans une décharge homogène : décharge de Townsend dans N₂ et décharge lumineuse dans He [27].

De manière analogue aux décharges en courant continu, les DBD homogènes peuvent être classées en deux types : la décharge de Townsend et la décharge lumineuse. Le tableau 1.III montre les principales caractéristiques de ces deux types de décharges. La

principale différence se situe au niveau de la densité de charges et de courant. En effet, la décharge de Townsend est caractérisée par des densités électroniques de l'ordre de 10^7 - 10^8 cm^{-3} , ce qui est nettement plus faible que celles des décharges luminescentes (10^{10} - 10^{11} cm^{-3}) et des décharges filamentaires (10^{14} - 10^{15} cm^{-3}) [3]. En outre, notons que la décharge de Townsend se manifeste surtout dans des gaz moléculaires (N_2 , air, N_2O) tandis que la décharge luminescente est généralement observée dans des gaz rares ou des mélanges de gaz rares.

	Décharge de Townsend	Décharge luminescente
Densité d'électrons maximale (cm^{-3})	$10^7 - 10^8$	$10^{10} - 10^{11}$
Densité d'ions maximale (cm^{-3})	10^{10}	10^{11}
Formation d'un plasma neutre ($n_+ = n_-$)	non	oui (colonne positive)
Densité de métastables (cm^{-3})	10^{13}	10^{11}
Densité de courant (mA/cm^2)	0,1 à 10	10 à 100
Variation de la tension du gaz au maximum de courant	constante	diminution
Gaz résiduels	N_2 , air, N_2O	mélanges de gaz rares dans He, Ar, Ne
Domaine de fréquences typique	<10 kHz	>1 kHz
Puissance à 10 kHz	Quelques W/cm^3	Quelque 0,1 W/cm^3

Tableau 1.III : Ordre de grandeur des espèces des deux régimes de fonctionnement de DBD homogènes [11].

Il n'est pas toujours évident de distinguer les deux types de décharges homogènes à partir d'une seule mesure du courant. Dans ce cas, on a généralement recours à une caractéristique de la décharge, c'est-à-dire une courbe présentant l'influence du courant moyen sur la tension moyenne aux bornes de la décharge. Si la décharge est dans un régime de Townsend, la chute de tension dans le plasma atteindra un plateau sous l'effet d'une augmentation du courant (voir B à C, figure 1.15). Dans le cas d'une décharge luminescente, on observera plutôt une diminution de la tension lorsque la densité de

courant augmente (C à F, figure 1.15). La figure 1.25 montre des exemples de ce comportement pour des décharges luminescentes (He-N₂ et Ar-NH₃) et des décharges de Townsend (N₂ et N₂-O₂).

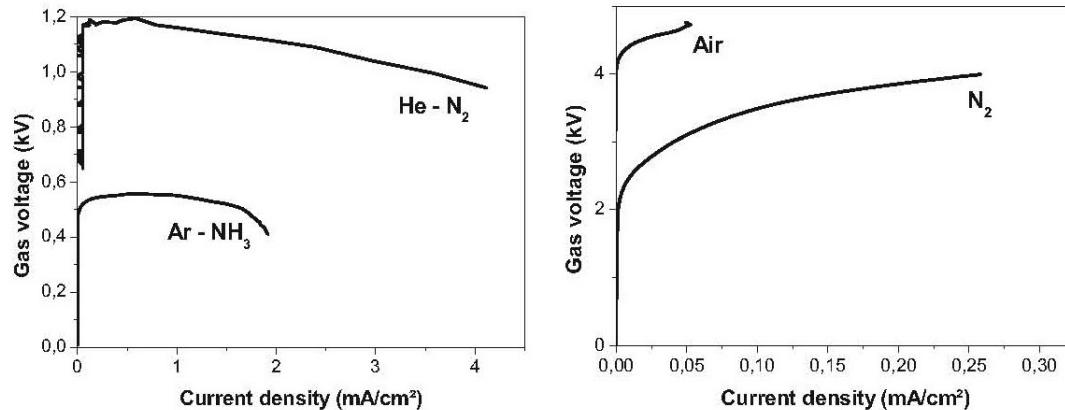


Figure 1.25 : Courbes caractéristiques de DBD luminescentes (à gauche) et de Townsend (à droite) [11].

La distinction entre une décharge de Townsend et une décharge luminescente peut également être établie en observant la distribution spatiale de la lumière émise lors d'une demi-période du champ électrique appliqué. La figure 1.26 montre un exemple pour une décharge luminescente dans He et pour une décharge de Townsend dans N₂. On remarque que, pour le cas d'une décharge de Townsend, le signal lumineux est émis à proximité de l'anode, soit vis-à-vis la fin de l'avalanche électronique. Dans le cas de la décharge luminescente, la plupart des espèces radiatives sont créées dans la région cathodique, donc à proximité de la cathode. On observera aussi une deuxième région faiblement lumineuse correspondant à la colonne positive.

L'obtention d'une décharge filamentaire ou homogène dépend d'un grand nombre de paramètres (voir revue par [11]). De manière générale, on relève deux types de mécanismes pour assurer l'homogénéité de la décharge : d'abord au niveau du claquage du gaz et puis au niveau du développement de la décharge après le claquage. Dans le premier cas, il faut éviter le mécanisme menant au claquage de type « streamer » en favorisant les gains d'électrons par l'émission d'électrons secondaires de la cathode (coefficient γ) par rapport à l'ionisation en volume (coefficient α). Dans le deuxième cas, durant le

développement de la décharge, il faut limiter le courant dissipé dans la décharge par un ralentissement de l'ionisation en volume. Dans la partie qui suit, nous discuterons de quelques hypothèses quant aux mécanismes responsables d'un tel comportement de la décharge.

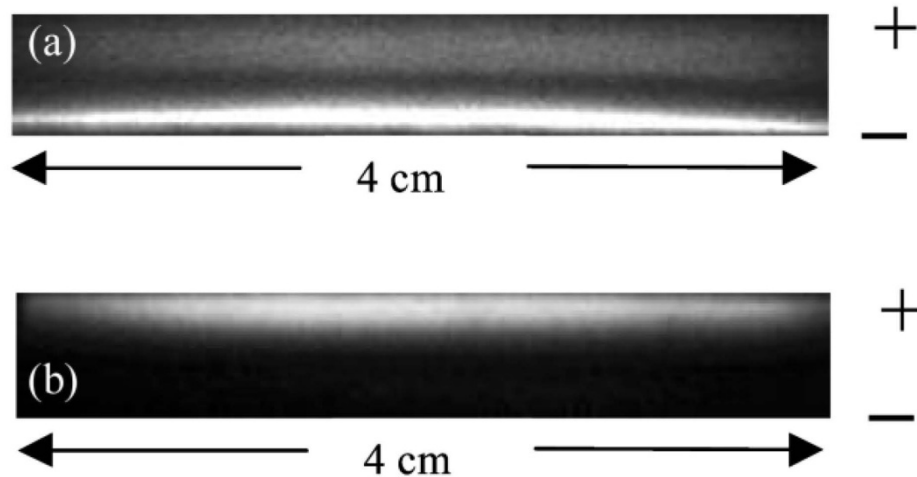


Figure 1.26 : Photographies à court temps d'exposition (10 ns) de décharges homogènes dans He (a) et N₂ (b) [27]].

Tel que mentionné précédemment, pour obtenir une décharge diffuse, il faut éviter le claquage de type « streamer » menant à la formation de micro-décharges, et donc à une décharge filamentaire. Ceci peut être réalisé en limitant le nombre d'électrons créés par ionisation en volume, une condition pouvant être atteinte si on compense les pertes d'électrons en volume par des gains d'électrons par l'émission secondaire. Ce mécanisme permet également la création d'électrons entre les décharges, de sorte que le claquage peut être atteint avec un champ électrique plus faible. La corrélation entre un coefficient d'émission secondaire γ élevé et l'obtention d'une décharge diffuse a été rapportée par plusieurs auteurs [28, 29].

Trois mécanismes ont été suggérés pour appuyer une amplification de l'émission secondaire et ceux-ci font tous appel à un effet-mémoire des décharges antérieures. Pour illustrer cet effet-mémoire, la figure 1.27 montre le courant dissipé dans les premières décharges d'une DBD de N₂. Les deux premières alternances montrent la présence d'un

régime transitoire filamentaire, avec des pics de courant courts et intenses, suivi d'un régime homogène caractérisé par un continuum de courant. Cette transition filamentaire vers homogène s'explique par la présence d'espèces actives rémanentes créées durant la première décharge qui influencent la cinétique de formation des décharges subséquentes. Le premier effet-mémoire est lié à la présence du diélectrique. En effet, tel que discuté précédemment, durant la décharge, les électrons s'accumulent sur l'anode et restent piégés à la surface du diélectrique. Comme ces électrons piégés sont plus faiblement liés à la surface ($\sim 1-2$ eV) que ceux faisant partie inhérente du matériau (énergie de liaison $\sim 6-8$ eV) [30], ils peuvent plus facilement contribuer à l'émission secondaire lors de l'inversion de la polarité des électrodes. Cette hypothèse corrobore d'ailleurs l'observation selon laquelle il est plus facile d'obtenir une décharge diffuse lorsqu'un diélectrique recouvre chacune des électrodes, plutôt qu'une seule d'entre elles [11]. Cependant, ce processus est limité par le nombre d'électrons piégés : la charge-mémoire sera neutralisée au fur et à mesure que les électrons sont éjectés de la surface, et sa contribution à l'émission secondaire sera de moins en moins importante. Ainsi, d'autres mécanismes doivent être considérés.

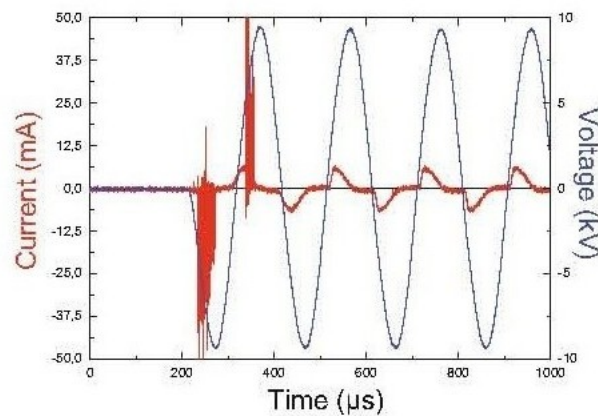


Figure 1.27 : Premières décharges d'une DBD de N_2 [11].

La deuxième hypothèse concerne un effet-mémoire des ions piégés dans la colonne positive. À partir de la définition de la vitesse de dérive des ions, on peut définir une fréquence ν_0 associée au temps que prennent ces espèces pour atteindre l'électrode durant

une alternance du champ électrique appliqué [31] :

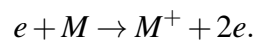
$$v_0 = \frac{eV_{rms}}{\pi m_i v_{ci} d^2}, \quad (1.5)$$

où V_{rms} est la moyenne quadratique du signal de tension périodique, m_i est la masse des ions, v_{ci} est la fréquence des collisions ions-neutres pour le transfert de la quantité de mouvement et d est la distance entre les électrodes. Si la fréquence d'excitation f est supérieure à cette fréquence critique, les ions n'ont pas le temps de dériver vers la cathode et demeurent piégés dans la décharge, pouvant ainsi contribuer à l'émission d'électrons secondaires lors de la décharge suivante. Ce processus aura bien sûr un effet important dans les décharges à haute fréquence, mais peut aussi se manifester à basse fréquence si la vitesse de dérive des ions est suffisamment faible. Pour cela, il faut que l'intensité du champ électrique (et donc V_{rms}) soit faible, ce qui est justement le cas dans la colonne positive d'une décharge luminescente puisque la chute de tension s'effectue presque entièrement dans la région cathodique (voir figure 1.18). Bien que ce processus soit plausible pour une décharge luminescente, il en va tout autrement pour une décharge de Townsend dans laquelle les fréquences critiques sont trop élevées ($v_0 \sim \text{MHz}$) par rapport aux fréquences d'opération typiques des DBD ($\sim \text{kHz}$) pour qu'il y ait piégeage d'ions. Néanmoins, ce mécanisme est limité parce qu'il ne servirait qu'à la stabilisation de la décharge puisqu'il nécessite la présence de la colonne positive et, par ce fait, sous-entend que la décharge est déjà en régime homogène.

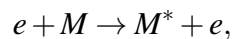
Finalement, l'émission secondaire pourrait aussi être accrue par la présence d'espèces excitées possédant une durée de vie élevée. Par exemple, dans les plasmas de N_2 , on observe généralement une haute densité de molécules métastables $\text{N}_2(\text{A})$ ($\sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) dont l'énergie du niveau électronique est à 6,3 eV au-dessus du niveau fondamental. Après une interaction avec les électrodes, ces molécules métastables peuvent se désexciter et transférer leur énergie aux électrons qui seront éjectés de la surface du diélectrique. Contrairement au cas des ions rémanents, les espèces métastables ne subissent pas l'effet du champ électrique et on peut s'interroger à savoir si elles ont une durée de vie suffisante pour atteindre l'électrode. Cependant, il est important de rappeler

que la décharge homogène dans N_2 se manifeste comme une décharge de Townsend dans laquelle les espèces excitées sont majoritairement créées à proximité de l'anode (voir figure 1.26). Ainsi, lors de l'inversion de polarité des électrodes, les métastables sont à proximité de la cathode. Donc, bien que ces espèces ne subissent pas l'effet du champ électrique, leur proximité de l'électrode leur permet de diffuser vers celle-ci et de contribuer de manière significative à l'émission secondaire. En outre, ce processus peut avoir lieu entre les décharges, assurant ainsi une production d'électrons quasi-continue.

Jusqu'à présent, nous avons discuté de mécanismes favorisant la création de charges par l'électrode, mais, pour obtenir une décharge diffuse, il faut aussi que l'ionisation en volume soit ralentie afin d'éviter une avalanche électronique trop importante qui mènerait à la formation de micro-décharges et donc à une décharge filamentaire. Les mécanismes d'ionisation par étape, comme l'ionisation Penning, sont des mécanismes qui permettent une telle limitation de l'ionisation. L'ionisation Penning est un procédé d'ionisation à deux étapes qu'on retrouve dans un gaz M avec de petites concentrations d'un gaz A dont l'énergie d'ionisation est inférieure à celle de l'espèce M . Typiquement, dans un gaz M , les ions sont créés directement par impact électronique :



Ici, l'ionisation directe sera en compétition avec l'ionisation Penning qui s'effectue en deux étapes :



La première étape est donc l'excitation d'un état métastable M^* d'énergie plus faible que l'ion M^+ . Ensuite, ce métastable ionise l'espèce A par collision Penning. Si l'ionisation par étape prend le dessus sur l'ionisation directe, on aura donc un ralentissement de l'ionisation. Cependant, ce n'est pas le seul effet qu'aura l'ionisation Penning sur la décharge. En effet, puisque cette réaction nécessite des électrons moins énergétiques,

elle contribuera à diminuer la température des électrons. Par exemple, dans une DBD de Ar, la décharge est filamentaire alors que, lorsqu'on ajoute une petite quantité de NH_3 , elle devient diffuse [11].

En conclusion, l'ensemble des mécanismes relevés dans la littérature pour expliquer la formation de décharges homogènes dans les DBD se classent en deux catégories : ceux qui amplifient l'émission secondaire et ceux qui limitent l'ionisation en volume. Ces mécanismes se basent sur la présence d'espèces rémanentes dans la décharge qui influencent les décharges suivantes. Bien que plusieurs travaux récents aient été effectués afin de comprendre cet effet-mémoire des espèces rémanentes, ce phénomène n'est toujours pas très bien compris. Par exemple, dans une décharge diffuse de N_2 , on observe qu'une haute concentration de métastables $\text{N}_2(\text{A})$ est corrélée à l'obtention du régime homogène [32–34]. Tel que mentionné, ces métastables permettent d'ensemencer le gaz en électrons secondaires provenant de la cathode [34, 35]. Néanmoins, ce mécanisme n'explique pas pourquoi l'ajout de faibles concentrations (~ 100 ppm) de gaz oxydants (O_2 , N_2O) permet le maintien du régime diffus malgré une chute drastique de la concentration de métastables [34, 36]. De plus, dans les mêmes conditions, plusieurs modèles ont montré que la présence d'espèces chargées rémanentes en volume pouvaient expliquer à elle seule l'obtention du régime homogène [37–39]. Tout ceci fait en sorte qu'il est difficile de mettre le doigt sur un mécanisme dominant.

En outre, les mécanismes proposés ont pour conséquence de réduire la puissance absorbée en moyenne par les électrons du plasma. En effet, l'émission secondaire par la cathode fournit des électrons au plasma indépendamment du champ électrique tandis que l'ionisation par étape, qui nécessite des électrons moins énergétiques, permet l'obtention du plasma à des champs électriques plus faibles. Considérant qu'à l'état stationnaire, la puissance absorbée doit être égale à la puissance perdue dans le plasma, il serait alors intéressant d'aborder la discussion du point de vue des mécanismes de perte de particules chargées. On distingue généralement deux mécanismes de perte dans les plasmas : la recombinaison en volume et la diffusion suivie d'une recombinaison aux parois. À la pression atmosphérique, c'est généralement la recombinaison en volume qui prédomine et on lui attribue fréquemment la forme contractée des décharges en régime filamentaire

[3]. Ainsi, lors du passage d'une décharge filamentaire vers une décharge homogène, il serait intéressant d'évaluer l'importance relative de chacun des mécanismes de perte pour comprendre leur rôle sur l'évolution du régime de la DBD. Nous reviendrons sur certains de ces aspects au chapitre 4.

1.3 Revue bibliographique sur le traitement du bois par plasma froid

Tel que mentionné précédemment, le traitement du bois par plasma n'a été envisagé que récemment dans le but principal d'améliorer l'adhésion entre un revêtement protecteur et la surface sous-jacente [7–9]. Parmi les sources de plasma froid pour le traitement du bois, la décharge à barrière diélectrique a déjà été identifiée comme la plus adaptée pour la préparation d'un système de traitement à grande échelle pour les raisons énoncées précédemment.

1.3.1 Contrôle de la mouillabilité de la surface

Les travaux récents publiés sur le traitement du bois par plasma étudient principalement la mouillabilité de la surface par mesure d'angles de contact dans le but de rendre la surface plus hydrophile et d'améliorer l'adhésion avec différents revêtements. Des surfaces de bois rendues plus hydrophiles ont été rapportées après un traitement dans une DBD dans les gaz N_2 , O_2 , l'air et les gaz nobles [40–45]. Dans certains cas, ceci s'accompagne d'une oxydation de la surface [44]. Le tableau 1.IV montre certains cas de figure de la mouillabilité de surfaces de bois traitées par DBD. Une comparaison quantitative de ces résultats est impossible en raison de l'étendue des facteurs pouvant influencer le résultat d'une étude à l'autre. Parmi ces facteurs, notons la haute hétérogénéité des surfaces traitées, les différents paramètres opératoires de la décharge, et aussi la méthode de détermination de la mouillabilité elle-même.

Le lien entre la mouillabilité de la surface et l'adhésion du revêtement n'est pas toujours bien compris [41, 47]. En principe, une amélioration de la mouillabilité de la surface, telle qu'obtenue lorsqu'une surface devient plus hydrophile, devrait mener à une amélioration de l'adhésion avec le revêtement. Par contre le comportement opposé

Essence de bois	Gaz plasmagène	Angle de contact (°)		Référence
		avant	après	
Bouleau verruqueux	O ₂	61	43	[40]
Sapin	N ₂	115	45	[41]
	N ₂ -O ₂		10	
	O ₂		20	
	Ar		82	
Chêne pédonculé	He	82	53	[45]
Hêtre commun	He	78	37	[45]
Pin maritime	N ₂	65	120	[46]

Tableau 1.IV : Revue d'études de mouillabilité de la surface de bois avant et après le traitement par DBD.

a aussi été rapporté. Des traitements par plasma menant à des surfaces plus hydrophobes peuvent aussi mener à une meilleure adhésion avec un revêtement de polyuréthane-polyacrylate à base d'eau [10]. Ceci s'explique du fait que la mouillabilité n'est pas le seul facteur influençant les propriétés d'adhésion.

1.3.2 Dépôt de couches hydrophobes

Une deuxième approche pour le traitement du bois par plasma consiste à augmenter l'hydrophobicité de la surface de bois pour une meilleure durabilité en général. Les surfaces de bois ne sont pas naturellement hydrophobes, alors il faut effectuer des modifications chimiques significatives afin d'y déposer des groupes fonctionnels non polaires. Une augmentation de l'hydrophobicité de la surface de bois a été observée dans des plasmas injectés de précurseurs organiques comme CH₄, CF₄, C₂H₂, et C₃F₆ [41, 42, 48]. Dans ces cas, on observe une augmentation de la concentration en carbone à la surface [48], indiquant la présence d'une couche déposée à l'aide du plasma. Une autre façon d'améliorer l'hydrophobicité est par la polymérisation de précurseurs à l'aide du plasma. Par exemple, on peut fragmenter des précurseurs d'hexamethyldisiloxane (HMDSO) dans le plasma, qui formeront des couches organosiliciées SiOCH_x sur la surface de bois [40, 49, 50]. Des études de vieillissement de telles surfaces montrent un maintien de l'hydrophobicité de la surface jusqu'à neuf mois après le traitement [50].

1.3.3 Modifications de la composition chimique de matériaux ligno-cellulosiques

L'étude des interactions plasma-bois est entravée par la complexité de la structure chimique du bois, telle que décrite à la section 1.1. Par conséquent, certains auteurs ont étudié l'effet d'un traitement par plasma sur les différentes composantes chimiques du bois, isolées par diverses méthodes en utilisant des solvants chimiques [51]. Lorsqu'il est question de la modification de matériaux ligno-cellulosiques par traitement plasma, différents résultats sont rapportés selon la nature du gaz. Par exemple, des traitements dans des plasmas d'Ar et de H₂ ont mené à une réduction des fonctions hydroxyles à la fois pour la lignine [52] et pour la cellulose [52, 53]. Dans des plasmas contenant de l'O₂, on observe une oxydation de la lignine et à la fois une oxydation et une réduction de la cellulose [52, 53]. Finalement, un traitement par DBD a aussi été effectué sur des extractibles du bois (extraits à l'aide de solvants), mais peu de modifications physico-chimiques ont été observées [54].

1.3.4 Modifications de l'anatomie du bois

En plus des changements quant à la composition chimique de la surface, des modifications quant à l'anatomie du bois peuvent apparaître après un traitement par plasma. Ces changements de la structure cellulaire sont détectés à l'aide de diverses techniques de microscopie, comme la microscopie à force atomique (AFM) ou la microscopie électronique à balayage (MEB). Les études traitant de ces modifications sont moins répandues que celles traitant d'angles de contact et on les observe lors d'un traitement plus extrême (temps de traitement et/ou puissance élevée). Par exemple, certains auteurs ont remarqué des dépôts de couches organo-siliciées visibles par AFM après un traitement par plasma avec des précurseurs de HMDSO [44, 49]. D'autres auteurs ont montré qu'il était possible d'observer la gravure du bois par le plasma [55]. La figure 1.28 présente une image de microscopie électronique à balayage de cellules de séquoia (coupe transversale) avant et après l'exposition au plasma. On peut y voir des déchirures de la paroi cellulaire après l'exposition au plasma, ce que les auteurs associent à la gravure par le plasma. Cependant, aucune caractérisation du plasma n'est effectuée dans cette étude, de

sorte qu'il est difficile d'associer ces modifications à une espèce particulière du plasma.

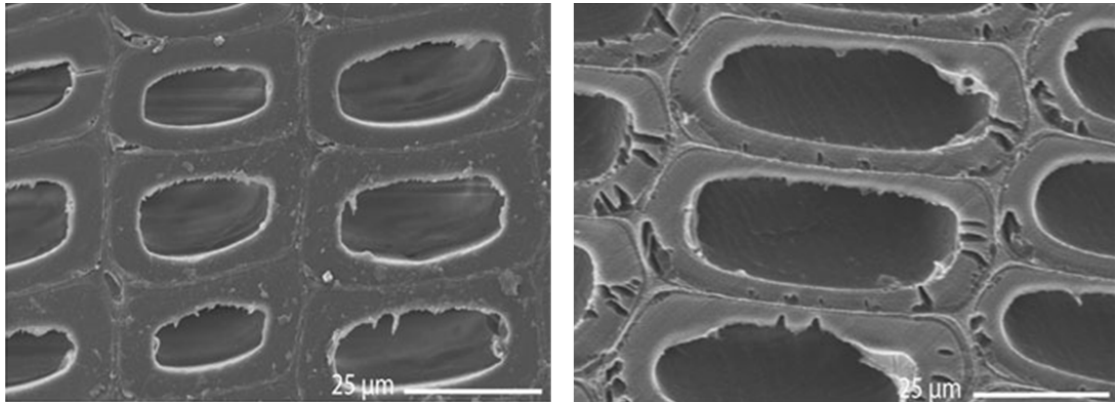


Figure 1.28 : Coupe microtomée (plan transverse) de cellules de bois non traitées (à gauche) et traitées dans une décharge RF à pression réduite pendant 333 s (à droite) [55].

1.4 Mise en contexte des présents travaux

Considérant la complexité des interactions potentielles entre les surfaces de bois et les espèces actives formées dans les DBD, la plupart des auteurs traitent de la modification du bois par une étude paramétrique en faisant varier différents facteurs, comme la nature du gaz et les conditions d'opération du plasma. Peu de détails sont donnés quant à la nature ou le rôle des espèces actives du plasma sur la dynamique de fonctionnalisation du bois. C'est dans ce contexte que s'inscrivent nos travaux visant à déterminer la nature et le rôle de chaque espèce active du plasma sur la modification des propriétés physiques et chimiques du bois. À l'évidence, ceci nécessite non seulement des études détaillées de la dynamique de modification du bois, mais aussi des études approfondies des propriétés physico-chimiques de la décharge.

Une autre particularité de nos travaux est que le traitement a lieu dans la post-décharge en flux d'une DBD ouverte à l'air ambiant. Dans la plupart des travaux rapportés dans la littérature, le traitement s'effectue dans la décharge : l'échantillon est placé en contact avec l'électrode. Ceci pose un problème pour le traitement homogène de la surface compte tenu du phénomène de filamentation de la DBD (selon les conditions opé-

ratoires) évoqué plus haut. Ainsi, un des avantages du traitement dans la post-décharge en flux est qu'il permet d'entretenir la DBD dans un régime filamentaire ou non tout en assurant un traitement homogène de la surface. À notre connaissance, outre les travaux de notre équipe, il n'y a seulement qu'une expérience de traitement du bois dans la post-décharge en flux de DBD qui ait été rapportée dans la littérature [46].

CHAPITRE 2

MONTAGE ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Le chapitre suivant décrit tout ce qui concerne les réacteurs à plasma et les méthodes expérimentales utilisés. D'abord, une description détaillée du montage de la DBD localisée dans les laboratoires de notre partenaire industriel FPInnovations sera présentée. Puis, les diagnostics mis au point pour la caractérisation du plasma et des échantillons de bois traités seront décrits. Enfin, une description des traitements complémentaires effectués dans d'autres systèmes que celui de la DBD sera exposée.

2.1 Description du réacteur à plasma

La figure 2.1 présente un schéma de la décharge à barrière diélectrique ATMOS (Plasmionique inc., Varennes) utilisée pour le traitement du bois. La source ouverte à l'air ambiant produit la décharge entre deux électrodes métalliques circulaires recouvertes de plaques de quartz d'épaisseur de 0,5 mm. Les électrodes planes ont un diamètre de 19 cm, couvrant ainsi une aire de 285 cm^2 , et sont espacées d'une distance de 1,4 mm. Un générateur de tension alimente la décharge à une fréquence de 9 kHz. Un amplificateur et un transformateur sont reliés au générateur afin de donner suffisamment de puissance pour créer et entretenir la décharge. De plus, un système de refroidissement des électrodes est mis en place pour éviter le chauffage de celles-ci, particulièrement lorsque la décharge est en régime filamentaire.

2.2 Caractérisation de la décharge

Il est à noter que les diagnostics permettant de caractériser les sources de plasma froid à la pression atmosphérique ne sont pas aussi développés que ceux pour les sources à pression réduite. La principale difficulté de la haute pression est l'importance des collisions en phase gazeuse due à la réduction du libre parcours moyen des espèces du plasma. Or certains diagnostics classiques, comme la sonde de Langmuir et la spectro-

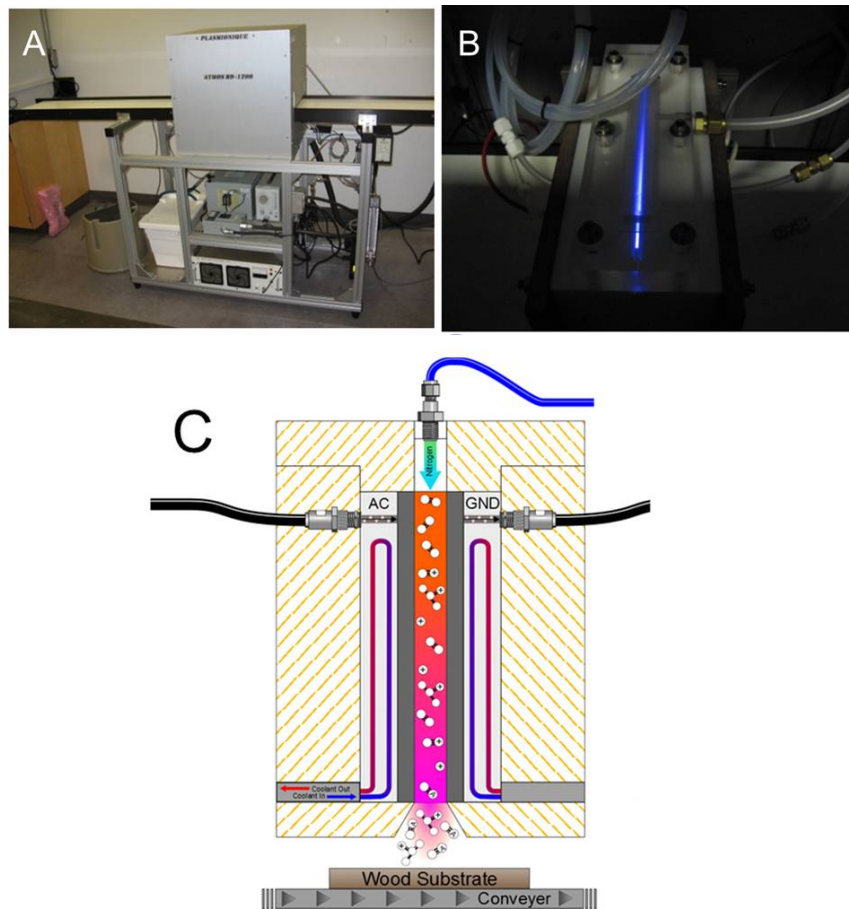


Figure 2.1 : Décharge à barrière diélectrique utilisée pour le traitement du bois dans la post-décharge en flux : a) photographie de la source et du convoyeur b) photographie de la décharge en fonctionnement (Ar-N_2) c) représentation schématique de la DBD.

métrie de masse, dépendent fortement de la trajectoire que prennent les particules chargées, rendant ainsi leur interprétation difficile ou leur utilisation carrément impossible dans les plasmas à la pression atmosphérique. Dans ce contexte, cette section consiste en une description des deux diagnostics principaux utilisés pour effectuer la caractérisation de la DBD, à savoir, les caractéristiques courant-tension et la spectroscopie d'émission optique.

2.2.1 Caractéristiques électriques

Le comportement électrique de la décharge peut être déterminé à partir du courant de décharge (I_d), de la tension appliquée au gaz (V_g) et de la puissance absorbée par la décharge. Dans le cas d'une DBD, ces quantités physiques ne sont pas directement mesurables, elles doivent être calculées à partir du courant mesuré (I_m) et de la tension appliquée à l'ensemble du circuit électrique (V_a). De manière générale, une DBD peut être décrite par un circuit équivalent tel que celui représenté à la figure 2.2. Sous sa forme la plus simplifiée, la décharge est divisée en deux parties reliées en série : la partie associée au gaz (et à la décharge) et celle associée à la barrière diélectrique (pouvant recouvrir les deux électrodes ou non). On représente la barrière diélectrique comme un condensateur avec une capacité équivalente C_{ds} . La partie décrivant le gaz est caractérisée par un condensateur ayant une capacité C_{gaz} placé en parallèle avec une impédance variable Z_{gaz} (principalement résistive). Cette dernière représente le plasma et le courant de conduction qui y est associé. Le courant I_m circulant dans le circuit a été mesuré avec une bobine de Rogovski Lilco 13W5000. Pour la mesure de la tension appliquée V_a , nous avons eu recours à une sonde de haute tension Tektronix P6015A reliée à un oscilloscope.

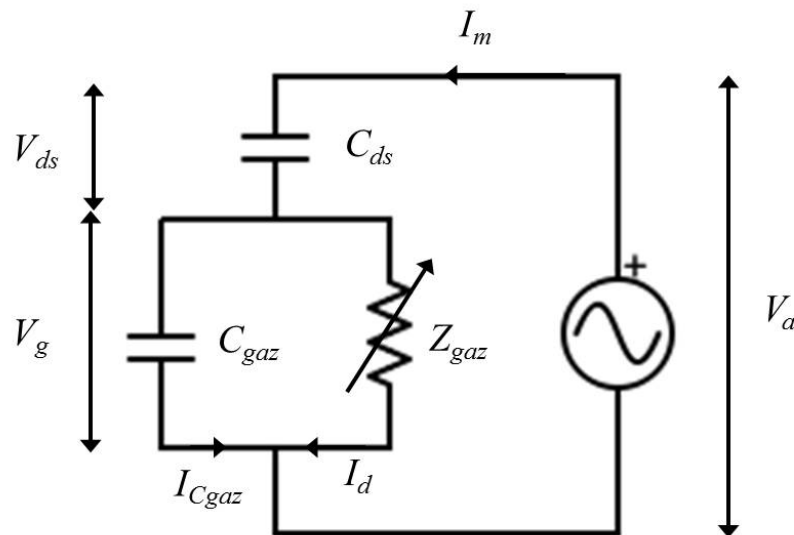


Figure 2.2 : Circuit équivalent simplifié d'une décharge à barrière diélectrique.

Lorsque la tension est insuffisante pour qu'il y ait claquage du gaz, le circuit se comporte comme un circuit purement capacitif avec une capacité équivalente $C_{\acute{e}q} = \frac{C_{ds}C_{gaz}}{C_{ds}+C_{gaz}}$. Après le claquage, le courant mesuré aura une partie réactive (sinusoïdale) liée aux éléments capacitifs et une partie résistive due à la conduction du plasma.

Pour mesurer la puissance dissipée dans le plasma, il faut donc isoler le courant dissipé dans la décharge du courant total mesuré [56]. D'abord, on obtient une expression pour la tension au gaz (V_g) en soustrayant la tension perdue aux bornes du diélectrique de la tension mesurée (V_a) :

$$V_g(t) = V_a(t) - \frac{1}{C_{ds}} \int I_m(t) dt. \quad (2.1)$$

Lorsqu'on intègre le courant pour obtenir la charge déposée sur le diélectrique (expression 2.1), il y a une constante d'intégration qui apparaît. Celle-ci est ajustée de manière à ce que la charge soit nulle sur une période complète, une conséquence de la symétrie du système. Ensuite, on peut obtenir l'expression du courant de décharge (I_d) :

$$I_d(t) = I_m(t) - C_{gaz} \frac{dV_g(t)}{dt}. \quad (2.2)$$

Par la suite, il est possible de mesurer la puissance moyenne dissipée dans la décharge :

$$\langle P(t) \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T V_g(t) I_d(t) dt. \quad (2.3)$$

Le circuit équivalent décrit à la figure 2.2 s'applique à la fois pour une décharge en régime homogène ou filamentaire. Tel que vu précédemment (section 1.2.3), le courant dissipé dans une décharge homogène aura la forme d'une émission continue de longue durée ($\sim 10\mu s$) et de faible amplitude (\sim quelques mA) (voir figure 1.24) alors que le régime filamentaire se manifestera par une série de micro-décharges à courtes impulsions ($\sim 1ns$) et de forte amplitude (~ 100 mA) (voir figure 1.19). Ce diagnostic constitue donc une façon simple de déterminer le régime d'opération de la décharge.

2.2.2 Spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie d'émission optique est un diagnostic simple et non intrusif pratique pour la caractérisation des DBD. Bien qu'il s'agisse d'une mesure facile, son interprétation physique est néanmoins souvent difficile, surtout dans les plasmas à la pression atmosphérique. De manière générale, l'intensité d'une raie d'émission entre deux niveaux énergétiques i et j est donnée par :

$$I_{ji} = f(\lambda_{ji})A_{ji}v_{ji}n_i, \quad (2.4)$$

où f est la fonction de réponse de l'appareil qui dépend de la longueur d'onde λ_{ji} , v_{ji} est la fréquence de la transition ($v_{ji} = c/\lambda_{ji}$), A_{ji} est la probabilité de transition pour l'émission spontanée et n_i est la densité de particules dans le niveau supérieur i . L'expression pour n_i est étroitement liée aux mécanismes de peuplement et de dépeuplement du niveau excité. Nous reviendrons sur ce point en cours d'analyse.

Pour des gaz moléculaires comme N_2 , il est important de rappeler que l'émission ne se manifeste pas sous la forme de raies comme dans les gaz monoatomiques, mais plutôt sous la forme de bandes. Celles-ci sont dues à la présence de niveaux d'énergie additionnels dus à la vibration et à la rotation de la molécule. Ainsi, les transitions de niveaux électroniques dans l'UV ou dans le visible s'accompagnent de transitions entre les niveaux vibrationnels et rotationnels. Un exemple de spectre est présenté à la figure 2.3 pour une DBD de N_2 -50% O_2 (figure 2.3 a) et pour une DBD de N_2 (figure 2.3b). Ces mesures ont été obtenues à l'aide d'une fibre optique placée sous la décharge à la position de l'échantillon (voir figure 2.1) reliée à un spectromètre SpectraPro 2300i avec un réseau de 1200 traits/mm couplé à une caméra matricielle 1024×256 (Pixis 256). Pour tous les spectres récoltés dans ce travail, nous avons effectué une moyenne sur les cent lignes centrales de la caméra. Pour une fente d'entrée de largeur $10 \mu\text{m}$, la résolution spectrale du système (largeur à mi-hauteur) était d'environ 0,3 nm. Plusieurs systèmes peuvent être observés à la figure 2.3, notamment les bandes du second système positif de l'azote entre 300 et 450 nm, les bandes du système NO_γ entre 200 et 300 nm et celles du système Herman de N_2 dans l'infrarouge (HIR) entre 700 et 850 nm. Sur

la figure 2.3b, ce dernier système est convolué avec le deuxième ordre de diffraction des bandes du second système positif. Toutes ces bandes sont dues aux transitions entre deux états électroniques, respectivement les états $N_2(C^3\Pi_u)$ et $N_2(B^3\Pi_g)$, $NO(A^2\Sigma^+)$ et $NO(X^2\Pi_g)$ et $N_2(C''^5\Pi_u)$ et $N_2(A'^5\Sigma_g^+)$.

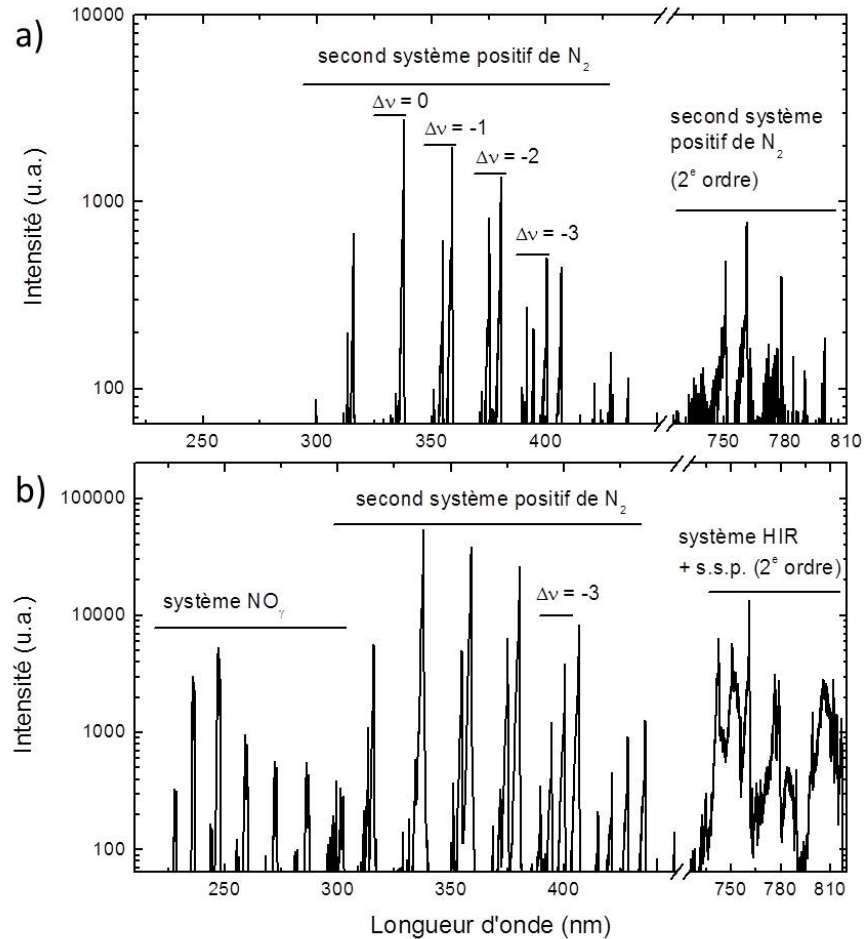


Figure 2.3 : Spectre de bandes ro-vibrationnelles dans une DBD de a) N_2 - O_2 et b) N_2 .

L'énergie potentielle totale d'une molécule diatomique dépend de l'état électronique et des états de vibration et de rotation, représentés respectivement par les nombres quantiques i , v et J , de sorte que l'énergie totale est donnée par :

$$U(i, v, J) = E(i) + G(v) + F(J). \quad (2.5)$$

La détermination de la distribution en énergie de ces états, et de leur température dans le cas de distributions maxwelliennes, permet de récolter des informations importantes sur les propriétés fondamentales du plasma. Traitons d'abord le cas des niveaux rotationnels. La contribution à l'énergie totale d'un état rotationnel de nombre quantique J est la solution du rotateur rigide quantique qui dépend du moment d'inertie de la molécule. Pour une molécule comme N_2 , on a :

$$F(J) = B_e J(J + 1), \quad (2.6)$$

où B_e est une constante qui dépend du niveau électronique. Par exemple, pour le niveau ($C^3\Pi_u, v = 0$), $B_e = 2,25 \times 10^{-4} \text{eV}$. Puisque les états rotationnels sont très peu espacés en énergie ($\sim 0,01 \text{eV}$), les longueurs d'onde d'émission des raies dans les divers systèmes seront aussi très rapprochées. C'est ce qui mène à la structure de bandes plutôt que de raies d'émission comme celles observées dans les gaz atomiques.

En ayant recours à un spectromètre caractérisé par une meilleure résolution spectrale, il est possible d'observer la distribution en énergie des niveaux rotationnels. Un exemple est présenté à la figure 2.4. Celui-ci a été obtenu avec un spectromètre Triax 550 muni d'un réseau de 3600 traits/mm et d'une caméra matricielle intensifiée (Andor DH520). Dans nos conditions, la résolution spectrale du système était de 0,03 nm.

En admettant que la distribution en énergie des états rotationnels est donnée par une loi de Boltzmann caractérisée par une température T_{rot} , le spectre mesuré peut être comparé à un spectre synthétique en calculant l'intensité des transitions rotationnelles en fonction du nombre quantique J (équations 2.4 et 2.6). Pour l'exemple illustré, nous obtenons $T_{\text{rot}} = 322\text{K}$.

À la pression atmosphérique, dû à l'accroissement du nombre de collisions entre les neutres, l'équilibre s'effectue rapidement entre les états rotationnels de faible énergie et l'énergie cinétique des molécules (équilibre rotation-translation). Par conséquent, la température de rotation est souvent considérée comme une bonne approximation de la température de translation (ou température du gaz). Ainsi, la détermination de T_{rot} par spectroscopie d'émission aura l'utilité d'agir comme « thermomètre » du plasma de

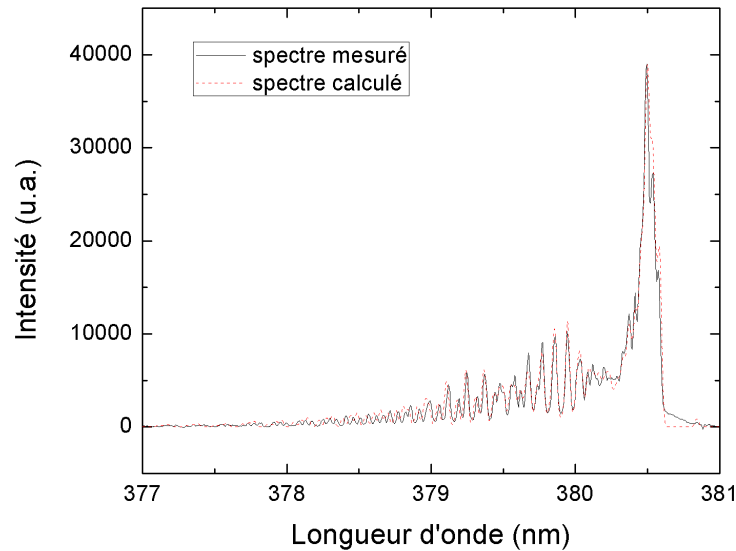


Figure 2.4 : Spectre à haute résolution d'une bande ro-vibrationnelle du second système positif dans N_2 . Le spectre calculé (traits pointillés) a été obtenu d'une distribution maxwellienne pour laquelle $T_{rot} = 322$ K.

manière non intrusive, c'est-à-dire sans interagir avec celui-ci [57].

De manière similaire, il est possible d'étudier la distribution des niveaux vibrationnels, pouvant être caractérisée par une température vibrationnelle T_{vib} si la distribution est maxwellienne. Dans certains cas, lorsque le nombre de collisions entre les niveaux vibrationnels et les électrons est suffisamment élevé, il y aura équilibre entre les états vibrationnels et les électrons de sorte que la température de vibration peut représenter une bonne approximation de la température des électrons [58]. De plus, dans le cas de plasmas contenant du N_2 à la pression atmosphérique, certains auteurs pensent que l'énergie libérée lors de l'extinction de la décharge est d'abord stockée dans les niveaux vibrationnels avant d'être transmise au gaz par collisions [2]. Ainsi, la détermination de la température vibrationnelle peut s'avérer un outil particulièrement intéressant pour comprendre la physique des DBD.

Pour une molécule diatomique comme l'azote, le potentiel en fonction de la distance internucléaire prend la forme d'un oscillateur anharmonique (fig. 2.5). Les valeurs

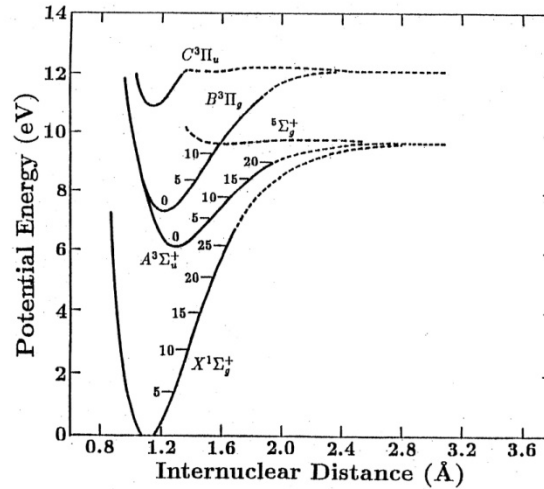


Figure 2.5 : Courbes d'énergie potentielle de la molécule de N_2 .

propres de l'énergie du niveau vibrationnel v sont alors :

$$G(v) = \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3, \quad (2.7)$$

où les fréquences ω_e et les constantes x_e et y_e dépendent de l'état électronique. Par exemple, pour le $C^3\Pi_u$, $\hbar\omega_e = 0,215$ eV. Comme les états vibrationnels sont plus faiblement espacés en énergie que les états électroniques ($\sim 0,1$ eV), les transitions entre deux états de vibration s'observent dans le domaine de l'infrarouge. Néanmoins, il est possible d'observer ces transitions dans le domaine du visible, lorsqu'elles se combinent à un changement d'état électronique comme, par exemple, le second système positif ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) montré sur la figure 2.3. En supposant que les niveaux vibrationnels suivent une distribution de Boltzmann caractérisée par une température de vibration T_{vib} , la densité du niveau v sera donnée par :

$$n(v) = n(0)e^{-\frac{G(v)}{kT_{vib}}}. \quad (2.8)$$

Ainsi, à partir de l'intensité de plusieurs têtes de bande de l'azote, correspondant à différentes valeurs de l'état initial v' on peut déduire T_{vib} . De manière générale, on utilisera les bandes d'une même séquence $\Delta v = v' - v$ puisqu'elles sont suffisamment

rapprochées pour réduire le risque d'erreur dû à la fonction de réponse du détecteur. Un exemple est présenté à la figure 2.6 pour la séquence $\Delta v = -3$ dans une DBD d'azote. La température obtenue est $T_{\text{vib}} = 1920\text{K}$.

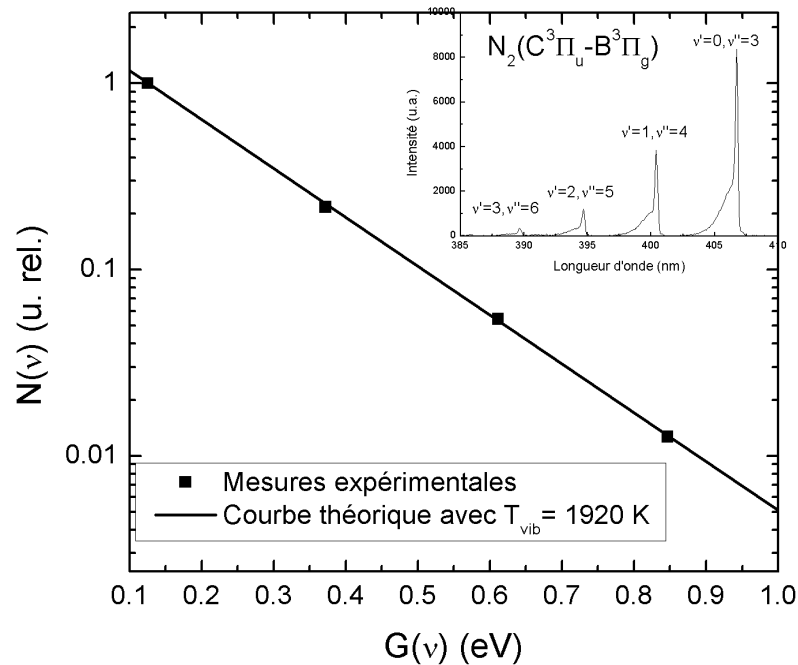


Figure 2.6 : Distribution en énergie des niveaux vibrationnels des états $N_2(C)$ pour la séquence $\Delta v = -3$ (encadré) et ajustement à une distribution de Boltzmann caractérisée par une température de 1920 K.

2.3 Caractérisation des surfaces

Dans cette section, nous expliquerons les techniques de préparation, de traitement et d'analyse des échantillons de bois.

2.3.1 Préparation et traitement des échantillons

L'essence de bois traitée dans la DBD est un bois de feuillu, l'érable à sucre (*Acer saccharum*). Les échantillons de dimensions $6,0\text{ cm} \times 10,0\text{ cm} \times 0,5\text{ cm}$ ont été coupés

à partir d'une seule planche de bois d'aubier. Avant le traitement, les échantillons étaient mis sous atmosphère contrôlée à 20°C et à 65% d'humidité relative pendant une semaine. Immédiatement avant le traitement, les échantillons ont été sablés à l'aide de papier sablé de taille P150 (15 passages par échantillon). Un tel sablage a pour effet d'arracher les extractibles du bois qui ont tendance à migrer à la surface. Ceci est important pour éviter un simple "nettoyage" de la surface par le plasma [47].

Les substrats ont été exposés à la post-décharge en flux en les plaçant sur un convoyeur passant sous la décharge à une vitesse constante de 1,5 cm/s (voir figure 2.1a). Pour étudier l'effet du temps de traitement sur la modification des surfaces, les échantillons étaient remis sur le convoyeur pour un total de 1, 3, 5 ou 10 passages. Afin de s'assurer que les espèces actives du plasma puissent atteindre la surface, les substrats passaient sous le flux de gaz à une distance de 0,3 cm de la DBD et de hauts débits de gaz (50L/min) étaient utilisés. Le système est construit à l'intérieur d'une enceinte protectrice (voir figure 2.1a), ce qui limite l'accès à la zone de traitement. Pour cette raison, un temps significatif (une ou deux minutes) pouvait s'écouler entre chaque passage de l'échantillon sous la décharge, alors qu'il se déplaçait sur le convoyeur.

Pour observer les changements anatomiques à l'échelle de la cellule, de fines tranches de bois (40 μm) ont été obtenues à l'aide d'un microtome. Celles-ci étaient conservées dans une solution à base d'éthanol jusqu'à leur utilisation.

2.3.2 Mesure d'angles de contact

La mesure d'angles de contact permet de caractériser l'aptitude que possède un liquide à pouvoir s'étaler sur une surface. La méthode consiste à déposer une goutte d'un liquide sur une surface et à mesurer l'angle que fait la tangente du profil de la goutte avec la surface plane, tel qu'illustré sur la figure 2.7. Selon le type de liquide utilisé (polaire ou non polaire), on peut, entre autres, déterminer la nature hydrophile ou hydrophobe de la surface.

La mesure a été prise à l'aide d'un système FTA200 comprenant un goniomètre et une caméra permettant une acquisition statique ou dynamique de l'interaction du liquide avec la surface. Une goutte de 10 μL était déposée selon une méthode de goutte sessile

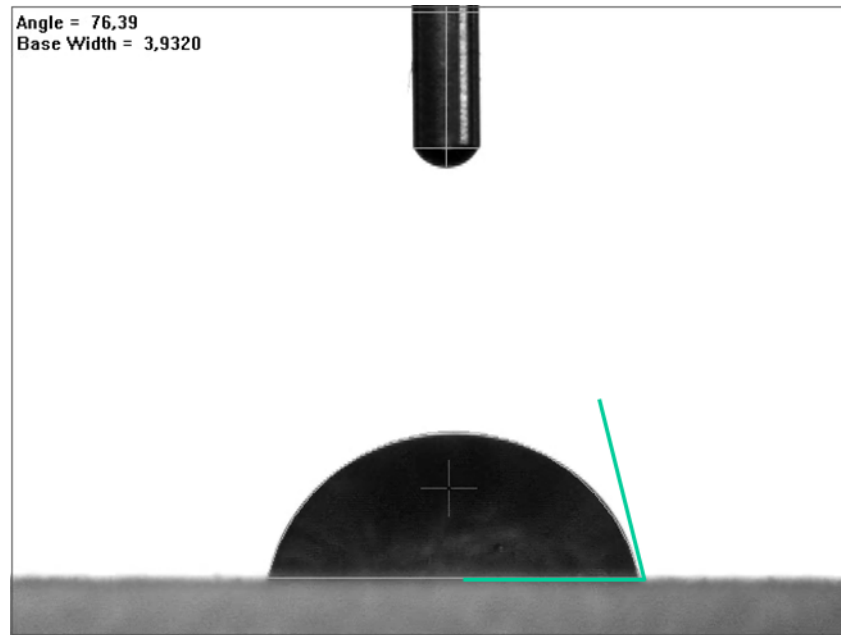


Figure 2.7 : Exemple de mesure d'angle de contact d'une goutte d'eau sur le bois.

(*sessile drop method*). L'angle de contact était déterminé par l'analyse de l'image de la goutte par le logiciel fourni avec le système FTA200. Deux liquides différents ont été utilisés : l'eau (liquide polaire) et le diiodométhane (liquide non polaire).

Par ailleurs, certaines particularités propres au matériau étudié compliquent sensiblement la prise de mesures. D'abord, l'échantillon de bois peut absorber rapidement le liquide. Pour tenir compte de la dynamique d'absorption, une série d'images furent captées à un taux de 60 images par seconde afin de décrire l'évolution temporelle de l'angle de contact. À titre d'exemple, la figure 2.8 présente l'évolution de l'angle de contact sur du bois sablé. On remarque que l'angle diminue abruptement dû à des effets d'étalement et d'absorption. Nous reviendrons sur ces aspects au chapitre 3.

Une deuxième particularité du bois est sa surface à caractère fortement hétérogène, pouvant donner cours à différentes mesures selon l'emplacement de la goutte déposée. Pour cette raison, tous les résultats présentés correspondent à une moyenne de dix gouttes mesurées à différents endroits sur l'échantillon ou sur différents échantillons. L'incertitude représentée sur les tableaux et sur les graphiques correspond à l'écart-type des dix valeurs mesurées.

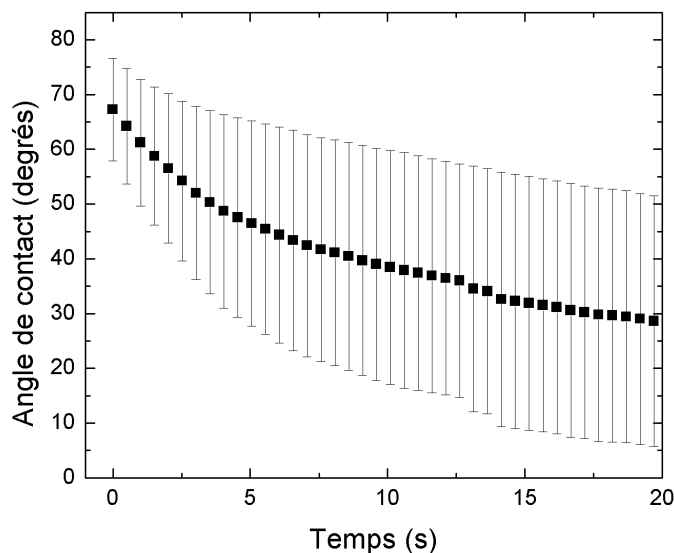


Figure 2.8 : Évolution temporelle de l'angle de contact de surfaces de bois (Érable à sucre). Les surfaces ont été préalablement sablées avant la mesure.

2.3.3 FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) peut donner des renseignements sur la composition chimique de la surface à l'aide de son spectre d'absorption ou d'émission. Deux méthodes différentes ont été utilisées pour effectuer les mesures : en transmission par la technique des pastilles de KBr et en réflexion totale atténuée (ATR).

La première méthode consiste à recueillir le bois sous forme de poudre à l'aide d'un seul passage du papier sablé sur la surface. Ensuite, la poudre de bois est mélangée avec du KBr pour former une pastille. Le spectre d'absorption est obtenu à partir de la lumière transmise à travers l'échantillon entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

Pour certains échantillons, le spectre FTIR a été obtenu par réflexion totale atténuée (ATR). Avec cette technique, l'échantillon est placé sur un cristal à indice de réfraction élevé à travers lequel on envoie un faisceau de lumière infrarouge. Lorsque la lumière atteint l'interface cristal-échantillon, elle subit une réflexion totale interne non sans qu'une partie de la lumière sous forme d'onde évanescente pénètre dans l'échantillon et y soit

absorbée. La réflexion totale est ainsi atténuée. Cette technique est particulièrement intéressante pour caractériser les échantillons de bois puisqu'elle ne demande pas un sablage de la surface qui pourrait modifier les propriétés physico-chimiques de la surface à analyser. La longueur de pénétration de la lumière IR est estimée à quelques μm .

Pour toutes les mesures, un spectre du bruit de fond a été recueilli afin de compenser pour l'absorption par l'environnement ambiant et la ligne de base due au bruit de tous les spectres a été ajustée manuellement.

2.3.4 XPS

La spectrométrie photoélectronique par rayons X (XPS) est particulièrement utile pour mesurer de façon quantitative la composition chimique en surface. La méthode consiste à irradier de rayons X un échantillon dans une chambre sous haut vide ($\sim 10^{-9}$ torr), puis à récolter les électrons éjectés par effet photoélectrique. À partir de la mesure de l'énergie cinétique des électrons, on peut déduire l'énergie de liaison des électrons avec les atomes de la surface et ainsi connaître la composition chimique de la surface irradiée. La profondeur sondée par cette technique, déterminée par le libre parcours moyen des électrons dans le matériau, est estimée à $\sim 5\text{-}10$ nm.

Un spectromètre VG ESCALAB mark II avec une source de rayons X monochromatique de Mg à 206 W a été utilisée pour déterminer la composition atomique de la surface proche. La surface irradiée était d'environ 1 mm^2 . Un spectre général entre 0 et 1200 eV a permis de déterminer la concentration en atomes de C, O et N. Des spectres à haute résolution des pics C1s et O1s ont aussi été recueillis, tel qu'on peut voir sur la figure 2.9. Les spectres à haute résolution ont été déconvolués en quatre pics pour le C1s (C1-C4) et en deux pics pour le O1s (O1-O2), tel qu'il est généralement établi pour des matériaux ligno-cellulosiques [53, 59]. Nous reviendrons sur ces aspects au chapitre 3.

Lorsque des matériaux isolants sont analysés par XPS, une charge nette de photoélectrons peut s'accumuler sur l'échantillon, causant ainsi une diminution de l'énergie cinétique des prochains électrons arrachés à la surface et captés par le détecteur. Par conséquent, l'énergie de liaison d'un pic du spectre XPS se trouve surestimée. Pour contrer ce décalage des pics d'énergie de liaison, qui varie d'un échantillon à l'autre, on

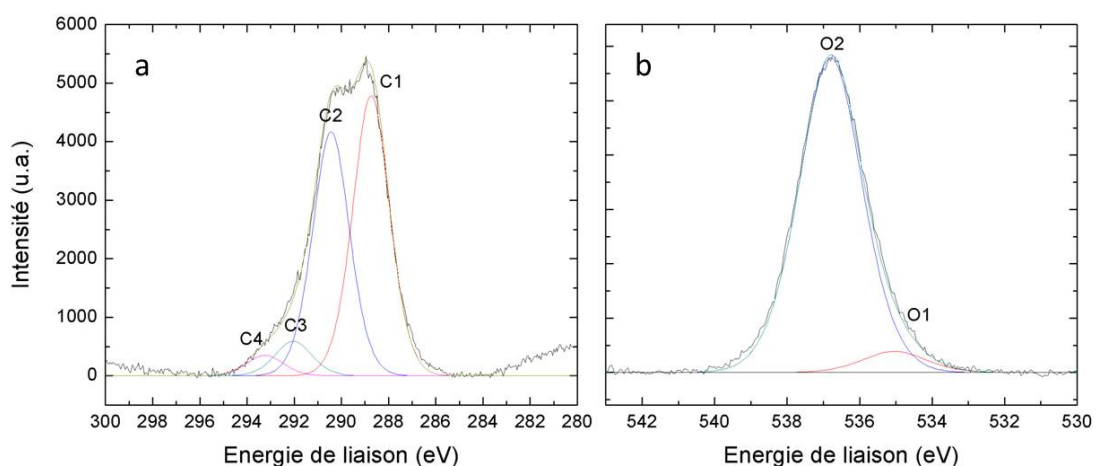


Figure 2.9 : Spectre XPS à haute résolution des pics C1s (a) et O1s (b) d'un échantillon d'érable à sucre .

peut déplacer le pic à sa valeur réelle si l'on connaît l'énergie de liaison d'un pic de référence. Dans notre cas, il est impossible d'utiliser les pics C1s ou O1s comme référence à cause de leur convolution spectrale très grande. Ainsi, pour contrer l'effet de charge du substrat, c'est le décalage en énergie entre chaque pic (C1-C4) qui a été fixé lors de l'analyse des pics. Les pics ont été ajustés manuellement à un profil de Voigt (profils gaussien et lorentzien convolués) avec le logiciel CasaXPS. Pour chaque pic, la largeur à mi-hauteur (2,0 eV) et le poids statistique entre les fonctions gaussienne et lorentzienne étaient maintenus fixes. Un spectre général de balayage a été effectué au début et à la fin des mesures pour s'assurer que les échantillons n'étaient pas dégradés par les rayons X.

2.3.5 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer la structure anatomique du bois. À l'aide de la lame d'un microtome, on peut tailler des tranches très fines (quelques dizaines de μm d'épaisseur) d'un échantillon. Ces couches microtomées peuvent être obtenues selon les différents plans de coupe (voir figure 1.1) et observées par la suite au MEB. En guise d'exemple, la figure 2.10 montre une image MEB d'échantillons microtomés. On peut y voir les sections de la paroi cellulaire, telles que décrites

sur la figure 1.4.

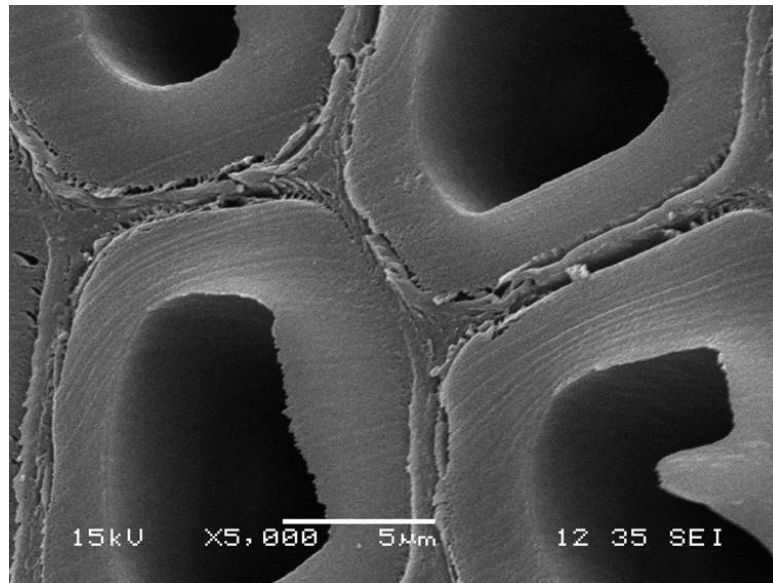


Figure 2.10 : Image par MEB d'une fine couche de bois (40 μm) coupée selon le plan transversal (plan RT de la figure 1.1).

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour obtenir des images de changements anatomiques à l'échelle cellulaire induits par le plasma. Les électrons de la source étaient accélérés à l'aide d'une tension de 15 kV pour un grossissement entre 2000 et 10 000. Puisque le bois est un matériau isolant, il est nécessaire de déposer une fine couche métallique sur la surface afin d'assurer la netteté des images. Dans notre cas, un dépôt chimique d'une mince couche d'or assisté par plasma (argon) fut effectué.

2.4 Traitement du bois dans d'autres systèmes

Afin d'isoler l'effet possible des espèces actives produites dans la DBD sur les modifications des surfaces de bois, une comparaison avec des traitements ayant lieu dans d'autres systèmes a été effectuée. Nous présentons ici une description de ces systèmes.

2.4.1 Traitement dans la post-décharge en flux de plasmas de N_2-O_2 à pression réduite

Pour examiner plus en détails l'effet du rayonnement UV et des espèces atomiques N et O, les échantillons de bois ont été traités dans la post-décharge lointaine d'un plasma de N_2-O_2 entretenu par une onde électromagnétique de surface à 2,45 GHz. La figure 2.11 montre un schéma de la décharge micro-ondes, ainsi que de la proche post-décharge et post-décharge lointaine. Tel que décrit dans [60], le montage est optimisé pour l'émission d'UV provenant des systèmes NO_γ (200-300 nm) et NO_β (300-400 nm) destiné à la stérilisation. La pression a été fixée à 2 torr. Le gaz N_2 circulait à un débit de 1000 sccm avec un ajout d' O_2 sous forme de trace à des concentrations comprises entre 0 et 5%.

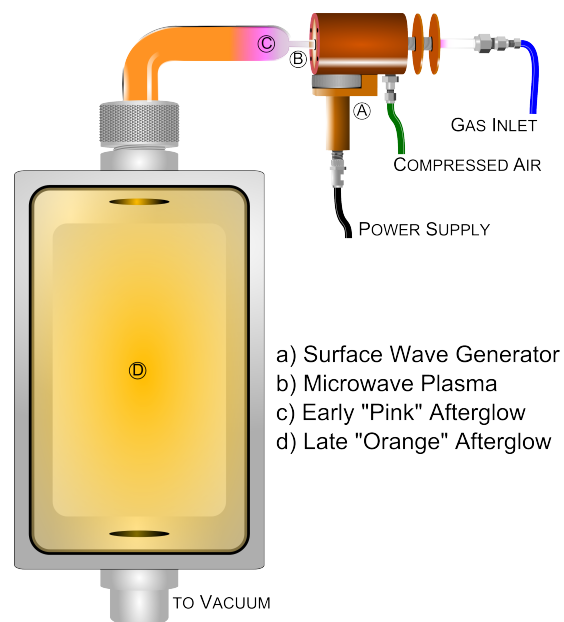


Figure 2.11 : Schéma du dispositif expérimental de la post-décharge d'un plasma d'onde de surface de N_2-O_2 a) surfatron générateur du champ b) décharge c) proche post-décharge d) post-décharge tardive.

2.4.2 Traitement à l'ozone

Dans les DBD exposées à l'air ambiant, les espèces produites dans la décharge peuvent interagir avec les molécules d' O_2 pour créer des atomes d'oxygène ou des mo-

lécules d'ozone. Afin de mieux comprendre le rôle potentiel de l'ozone sur la dynamique de modification du bois, des traitements ont été effectués dans une enceinte dans laquelle est produit de l'ozone à la pression atmosphérique. Le générateur d'ozone fait appel à une décharge Corona alimentée par un débit d'O₂ de 4 L/min. Dans les conditions de traitement, la concentration d'ozone produite par le générateur était de 4000 ppm. Les échantillons étaient exposés à l'ozone pour une durée de 5 à 15 minutes.

CHAPITRE 3

RÔLE DES ESPÈCES ACTIVES DE LA DBD SUR LA MODIFICATION DES SURFACES DE BOIS

Mise en contexte

Le chapitre qui suit maintenant présente les résultats et l'analyse de la caractérisation de la DBD et des surfaces de bois traitées par ces décharges. Le but précis de ce chapitre est d'identifier, parmi l'ensemble des espèces actives produites dans le plasma, celles qui sont susceptibles d'être responsables des changements physico-chimiques des surfaces observés et, dans certains cas, de suggérer des mécanismes possibles menant à ces modifications.

Dans un premier temps, nous présentons un article publié dans *Cellulose* (novembre 2014) concernant le rôle des espèces actives du plasma lors de la modification des surfaces de bois suite à leur interaction avec la DBD produite dans N_2 . Nous incluons ensuite un deuxième article publié dans *Cellulose* (août 2015) concernant la modification du bois dans des décharge de N_2-O_2 . Finalement, nous complétons ce chapitre par une analyse complémentaire des surfaces de bois traitées qui, pour diverses raisons, n'ont pas été incluses dans les articles.

La contibution de l'auteur aux articles est la suivante : prise des mesures, présentation et analyse des résultats, rédaction du premier jet de l'article et corrections après les commentaires des arbitres. Les articles sont reproduits ici dans leur version intégrale, tels que publiés dans le journal. Par conséquent, les sections concernant l'introduction, le montage et les techniques peuvent être omises par le lecteur puisqu'elles ont été couvertes de façon plus exhaustive dans les chapitres 1 et 2.

3.1 (Article) Determination of active species in the modification of hardwood samples in the flowing afterglow of N₂ dielectric barrier discharges open to ambient air

J. Prigent¹, L. Vandsburger¹, V. Blanchard², P. Blanchet^{2,3}, B. Riedl³, A. Sarkissian⁴, L. Stafford¹

Abstract

Sugar maple (*Acer saccharum*, Mill.) wood samples were exposed to the flowing afterglow of a N₂ dielectric barrier discharge (DBD) open to ambient air. Freshly-sanded wood surfaces were hydrophilized by the treatment. The dynamic behaviour of water droplets on hardwood samples further reveals a volumetric effect of treatment as well as a modification of the topmost surface. Analysis of the discharge properties by optical emission spectroscopy (OES) indicates that the neutral gas temperature (determined from the rovibrational spectrum of N₂) was close to room temperature, thus ruling out wood modification due to heat transfer. OES spectra combined with a collisional-radiative model also reveals significant concentration of metastable N₂(A) states and UV photons (in particular those from the NOγ system in the 200–300 nm range) in the discharge. To better examine the role of UV irradiation, wood samples were exposed to the late afterglow of a low-pressure N₂/O₂ plasma optimized for UV emission from the NO systems. Wood hydrophilization was observed only for samples directly exposed to the late afterglow and not for those contained in a UV transparent enclosure. Wood hydrophilization in the DBD is thus not directly related to UV irradiation; these energetic photons rather participate [along with N₂(A) metastables] in the formation of other active species, in particular atomic oxygen and ozone due to the open-air configuration. The role of ozone was confirmed by treatments in an ozone generator, showing dynamic wettability comparable to the ones achieved after treatment in the flowing afterglows of the atmospheric-pressure N₂ DBD and low-pressure N₂-O₂ plasma. FTIR spectra of

¹Université de Montréal

²FP Innovations

³Université Laval

⁴Plasmionique inc.

wood samples treated in the three systems (DBD, N₂-O₂ plasma, and ozone generator) indicate an increased lignin content due to the possible development of lignin precipitates, corroborating the effect of atomic oxygen and ozone.

3.1.1 Introduction

Wood is considered a fine and strong material, but it requires regular and meticulous maintenance. The advantages of wood as a material of construction lie in its versatility, strength-to-weight characteristics, and its sustainability as a green-material. Its bio-polymeric structure, however, renders it susceptible to degradation. Weathering and biological decay, from fungus and mold, are major factors that affect the integrity of wooden structures. The current approach for preventing decay is the application of wet coatings either as paints and stains to the wood surface, or by pressure treatment to impregnate the wood itself with a protective material. Chemical treatments typically offer an inexpensive environmental barrier, but they can be costly to the environment itself. Run-off from treated wood surfaces, dangerous chemicals released from burning pressure-treated wood, and wasted or improperly disposed chemicals all pose significant threats to the environment. Furthermore, the stability of surface treatments depends greatly on the state of the wood and the location of its use. Exposed wood surfaces often require periodic re-application of chemical barriers, which increases both the costs and the environmental risks of the treatments. Long-term heating (or torrefaction) is another treatment that is commonly used to render wood more workable and less prone to decay. While not requiring chemical treatments, wood treated this way cannot be used in all environments and is more sensitive to moisture damage. Furthermore, the heating itself is a destructive process altering the mechanical properties and limiting the lifetime of the wooden material [61].

Cold plasmas represent a promising development for tailoring the surface properties of many polymeric materials [62–64]. Such plasmas offer the additional advantage of operation at near-ambient temperatures, making them ideal for the treatment of thermally sensitive materials. Plasma treatment of wood surfaces has been investigated only recently, with the main interest being to improve adhesion between an applied protec-

tion barrier and the wood surface beneath it [7–9]. Among cold plasma sources, dielectric barrier discharges (DBDs) have been identified as the most industrially relevant approach for plasma-induced modification of wood. DBD sources are capable of non-equilibrium operation at atmospheric pressure, which is considered to be the best option for research into large-scale treatment for the timber/lumber industry. Non-equilibrium plasma sources operating at low pressure such as those that are used for plasma deposition and etching of thin films in the microelectronic industry, require complex vacuum systems and tightly controlled environments. The batch-wise operation necessitated by vacuum enclosures limits the throughput of treatment processes. This is a serious impediment to the application of low-pressure plasmas in industrial treatment of large volumes of materials with relatively low-added value. Recently published reports on plasma treatments of wood deal mostly with water contact angle measurements in the interest of decreasing the interfacial tension between wood and water. This is also referred to as hydrophilization. Hydrophilized wood surfaces have been reported after DBD-plasma treatment in N_2 , O_2 , air, and noble gases [40–45]. In some cases, this is accompanied by an oxidation of the surface [44]. That being said, the link between surface wettability and coating adhesion is not yet fully understood [41, 47]. In principle, hydrophilization, resulting in enhanced wettability, should lead to a concurrent enhancement in coating adhesion for water-based protectants. The opposite, however, has also been reported. Plasma treatments that lead to more hydrophobic wood surfaces can also produce better adhesion with a water-based urethane–acrylate coating [10]. This is because wettability is not the only factor driving the adhesion properties.

Another approach consists of increasing the hydrophobicity of the wood surface for a better general durability. Native wood surfaces are not hydrophobic, so hydrophobization requires a significant modification of the surface chemistry with non-polar functional groups. Hydrophobic wood surfaces have been reported after treatment in plasmas operated with precursors such as CH_4 , CF_4 , C_2H_2 , and C_3F_6 [41, 42, 48]. In those cases, an increase of the carbon concentration on the surface is observed [48], which indicates that the process involves a plasma-deposited layer. Coating with plasma polymers can also modify the hydrophobicity of wood surfaces. For example, hexamethyldisiloxane

(HMDSO) precursors fragment in the plasma to form organosilicon SiOCH_x layer on the wood surface [40, 49, 50]. Aging studies of such treated wood surfaces have shown improved stability of the water contact angle over a time frame of up to 9 months after treatment [50]. The study of the plasma-wood interaction is further challenged by the complex chemical and anatomical structure of the material. Wood has numerous components, such as cellulose, hemicellulose, lignin, and weakly bound components called extractives. Studies concerning the modification of ligno-cellulosic materials by plasma treatment show different results depending on the nature of the gas. For example, treatments in Ar and H_2 plasmas have been found to reduce hydroxyl functionality in both lignin [52] and cellulose [52, 53]. In O_2 containing plasmas, an oxidation of lignin and both an oxidation and a reduction of cellulose are observed [52, 53].

Considering the complexity of the potential interactions between wood surfaces and DBDs, most authors have only reported parametric studies of the wood modification (for example through changes in the nature of the gas and plasma operating conditions). As a consequence, no details are given concerning the nature and role of plasma-generated species on the wood modification dynamics. In most experimental reports, treatment occurs directly in the discharge with the sample being placed in direct contact with one of the electrodes. Only one experiment has been reported where treatment occurred in the flowing afterglow of a DBD [46]. It is well known that sanding of the wood surface removes hydrophobic extractives, which can lead to more hydrophilic surfaces [65]. While a comparison between sanding, plasma treatment, and plasma treatment after sanding is available [47], major changes after plasma treatments of freshly-sanded wood samples have not yet been reported. In the interest of furthering the understanding of plasma-wood interactions, freshly-sanded hardwood samples (sugar maple) were treated in the flowing afterglow of a N_2 DBD open to ambient air. As shown below, N_2 gas was chosen for its ability to produce a homogeneous discharge instead of the filamentary discharge usually observed in air DBDs. As for the flowing afterglow configuration, it offers much more versatility than direct plasma treatments. Because wood substrates are placed outside the discharge zone, the plasma properties are much less influenced by the release of wood products. In addition, very large and thick samples can readily be processed, which

makes the afterglow configuration more compatible with the industrial needs. We have determined the effect of treatment on hydrophilicity by dynamic water contact angle measurements and have observed the changes in chemical composition of the surface by collecting FTIR and XPS spectra. The aim of this work is to gain insights into the role of the numerous plasma-generated species in the changes observed on the wood surface. A thorough investigation of the plasma characteristics has been followed, focusing on the nature of the active species by optical emission spectroscopy (OES) combined with plasma modeling.

3.1.2 Experimental methods

DBD set-up and plasma diagnostics

The planar DBD ATMOS setup (Plasmionique, Canada) that was used for treatments of wood samples is described in a diagram in Fig. 3.1a. The system open to ambient air produces DBD between two quartz-covered circular metallic electrodes, having an area of 285 cm² and a diameter of 19 cm. The dielectric thickness was 0.05 cm and the inter-electrode gap was 0.14 cm. A variable alternating current generator, driven at 9 kHz, powered the discharge. An amplifier was connected to the generator to provide sufficient power to ignite and sustain the discharge. A watercooling system was installed to cool the electrodes when higher discharge currents are used. The equivalent circuit for the DBD, in operation, is given in Fig. 3.1b. It includes the capacitance of both quartz plates (dielectric capacitance), the capacitance of the gas (giving rise to the displacement current), and the resistance of the discharge in operation (giving rise to the Ohmic or discharge current). Current–voltage (I– V) characteristics were measured using a high-voltage probe (for the applied voltage) and a Rogowski coil (for the current). Based on Ref. [56], the time evolutions of the discharge voltage (after subtraction of the dielectric voltage from the measured applied voltage) and the discharge current (after subtraction of the displacement current from the measured current) were calculated. As shown in Fig. 3.1c, the discharge ignites for a voltage close to 3.0 kV, which is comparable to the values expected for breakdown in atmospheric pressure N₂ for an interelectrode gap

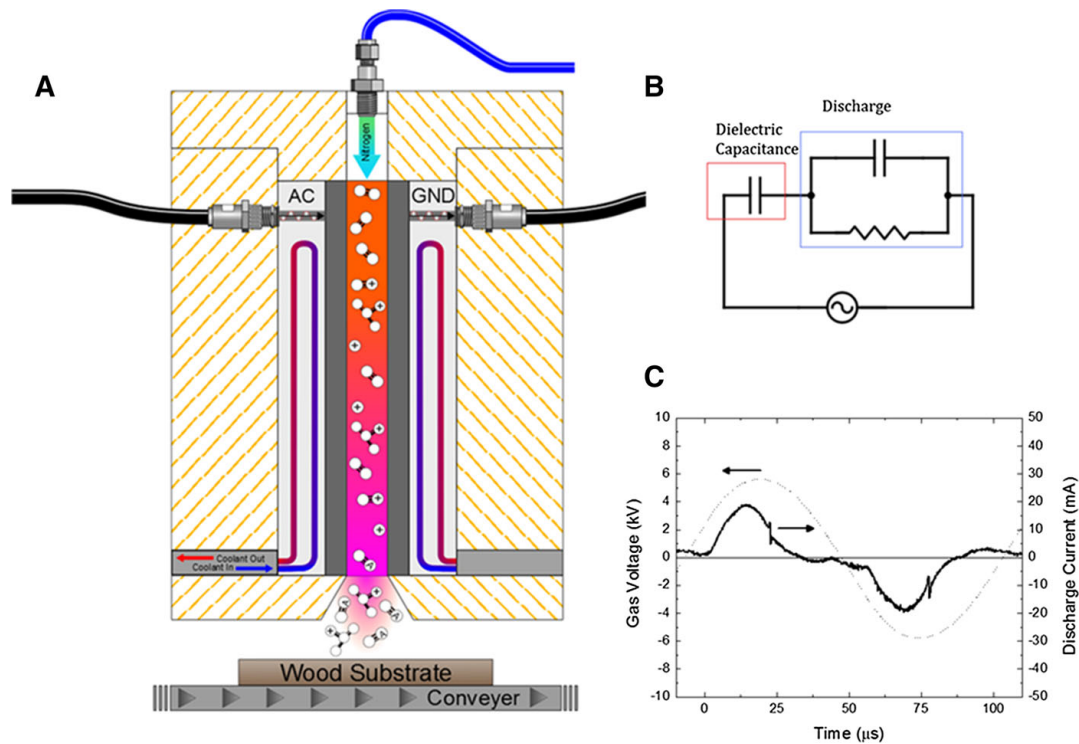


Figure 3.1 : a Schematic view of the DBD plasma source open to ambient air; b circuit diagram showing the equivalent circuit of the DBD in operation. Wood samples being placed in the flowing afterglow of the DBD, they do not appear in the equivalent circuit and thus do not influence the discharge properties; c Current-voltage characteristics of the DBD obtained after subtraction of the dielectric voltage from the measured applied voltage (to obtain the discharge voltage) and after subtraction of the displacement current from the measured current (to obtain the discharge current). Details on the analysis of the current-voltage characteristics can be found in Ref. [56].

of 0.14 cm. After breakdown, large and continuous discharge current bands are observed, indicating that the DBD operates in a homogenous regime [56]. The product of the discharge voltage and discharge current integrated over one oscillation period yields an average power dissipated in the discharge of 40 W. Optical emission spectroscopy (OES) measurements were taken using an optical fiber placed under the discharge in the position of the wood sample (Fig. 3.1a). A SpectraPro 2300i spectrometer with a $1,200 \text{ mm}^{-1}$ grating and coupled to a charged-coupled device (CCD) camera was used to acquire OES spectra between 200 and 900 nm. For a slit width of $10 \mu\text{m}$, the spectral resolution of the system (full width at half maximum) was about 0.3 nm. For experiments

requiring a higher spectral resolution, for example to analyze the rovibrational structure of N₂ for determination of the rotational temperature (see below), a Triax 550 spectrometer with a 3,600 mm⁻¹ grating and an Andor intensified CCD camera was used. In our conditions, the spectral resolution (full width at half maximum) was about 0.03 nm.

Wood sample preparation and treatment

The wood substrates investigated were taken from sugar maple (*Acer saccharum*, Mill) lumber. Wood samples of 6.0 cm × 10.0 cm with a thickness of 0.5 cm were prepared from longitudinal sections of a single piece of sapwood lumber. Samples were preconditioned in a controlled atmosphere at 20 °C and 65 % RH for 1 week. Immediately prior to plasma treatment, samples were sanded with 150-grit silica sandpaper. Sanding has been shown to remove the wood extractives that migrate to the surface, which is important to avoid a false finding caused by simple «cleaning » of the surface by the plasma [41, 47]. The substrates were exposed to the flowing afterglow of the N₂ (99.998 % purity) DBD, as illustrated in Fig. 3.1a. This was achieved by placing them onto an automatic conveyer system passing under the discharge at a constant speed of 1.5 cm s⁻¹. The number of passes through the flowing afterglow was used as a parameter to control the plasma-treatment duration. Samples were passed through the plasma afterglow either 3, 5 or 10 times. To ensure that the plasma-generated species reached the surface, the substrates were passed beneath the flow at a distance of 0.3 cm from the outlet of the DBD and high N₂ gas flow rates (50 L min⁻¹) were used. The system was built with safety guards that limited access to the area near the entry and exit of the treatment area. For this reason, a significant time (between 1 and 2 min) elapsed between passes, while samples were moving on the conveyer both into and out of the plasma system. The wood samples were thus considered to have sufficient time to relax between treatments.

Analysis of treated wood samples

The hydrophilization of the wood samples was investigated by wettability measurements with a dynamic sessile drop method using a FTA200 contact angle goniometer.

Measurements were performed several hours (<24 h) after the treatment. 10 μL water droplets were deposited onto the surface while images were captured at a rate of 60 frames per second. Water contact angles were determined digitally using the FTA200 software package. All measurements presented correspond to an average of ten drops over different areas of the sample, with the error bar corresponding to one standard deviation. Fourier transform infra-red (FTIR) spectroscopy was performed both by transmission using the KBr pellet technique and by Attenuated Total Reflectance (ATR) FTIR. To form the pellet, wood powders were collected by a single pass of sanding paper on the surface and mixed with KBr. Spectra were recorded between 400 and 4,000 cm^{-1} . For selected samples, FTIR spectra were recorded by ATR FTIR. ATR-FTIR does not allow for near-surface averaging with regards to chemical composition, so in order to target plasma-elicited changes in surface lignin content (see below), the ATR probe was consistently placed in lignin-rich (late wood) area of the substrate. For all cases, background spectra were used to compensate for absorption by the ambient environment and spectra were adjusted to correct the baseline. A VG ESCALAB mark II X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS) with a 206 W Mg X-ray source was used to determine the atomic composition of the near surface. The irradiated area was approximately 1 mm^2 . A general survey between 0 and 1,200 eV was performed to determine the C, O, and N atom compositions. High-resolution spectra of the C1s and O1s peaks were also collected. Each were de-convoluted into four peaks for C1s (C1–C4) and two peaks for O1s (O1 and O2), as it is usually done for cellulosic materials [53, 59]. When analyzing insulating samples by XPS, it is a common practice to shift the binding energy of the peak of interest as means of compensating for charge accumulation. In our case, the spectral convolution of the four C1s peaks complicated the selection of a reference peak. The effects of substrate charging were avoided by fixing the energy shift between each peak (C1–C4) when fitting the curve. Curve fitting to a Gaussian/Lorentzian function was performed manually with the CasaXPS software. For each peak, the full width at half maximum (2.0 eV) and the ratio between Gaussian and Lorentzian functions was the same. A general survey was performed both before and after the measurements to ensure the samples were not degraded by the X-ray photons.

Treatments of wood samples in other systems

To more closely examine the role of UV irradiation in the wood modification dynamics, wood samples were exposed to the late afterglow of a N_2 - O_2 plasma sustained by a propagating electromagnetic surface wave at 2.45 GHz. A schematic of the set-up illustrating the microwave plasma, early afterglow, and late afterglow regions is shown in Fig. 3.2. As described in Ref. [60], this set-up was optimized for UV emission from the $NO\gamma$ (200–300 nm) and the $NO\beta$ (300–400 nm) systems for sterilization applications. In this work, the pressure was fixed to 2 Torr. The N_2 and O_2 mass flow rates were 1,000 and 11 SCCM (standard cubic centimeters per minute at STP), yielding an O_2 relative concentration of 1 %. To isolate the effect of UV photons from other species generated in the microwave plasma, early afterglow, and late afterglow regions, selected wood substrates exposed to the late afterglow were enclosed in a UV-transparent envelope. As discussed below, in DBD systems open to ambient air, species generated in the nominally pure N_2 discharge interact with surrounding O_2 to form a number of species, including oxygen atoms and ozone. These species are also generated in the reduced-pressure N_2 - O_2 plasma [67]. To more clearly examine the role of ozone in the wood modification dynamics, treatments were also performed in an ozone generator, using an atmospheric pressure corona discharge supplied by a 4 L min^{-1} O_2 flow rate. In the conditions investigated, the ozone generator provides an O_3 concentration of approximately 4,000 ppm. Samples were exposed to ozone for durations of 5–15 min.

3.1.3 Experimental results and discussion

Dynamic water contact angle measurements

Dynamic water contact angle measurements from freshly-sanded sugar maple substrates exposed to the flowing afterglow of the N_2 DBD open to ambient air are shown in Fig. 3.3. Water wetting properties after treatment exhibit a stark change from the interactions observed between water droplets and untreated sugar maple surfaces. Specifically, an accelerated rate is observed in the decrease of the dynamic contact angle. Considering that sugar maple is a porous and rough material, the dynamic contact angle can be

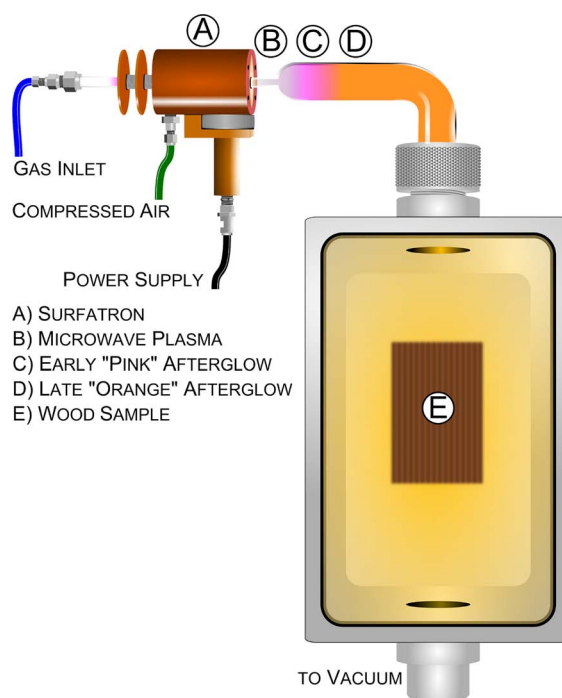


Figure 3.2 : Schematic view of the low-pressure N_2 - O_2 plasma source illustrating the main plasma region sustained by microwave electromagnetic field, the early afterglow (also called pink afterglow because the emission essentially results from the first negative system of N_2 in the 325–590 nm range), and the late afterglow (characterized by an orange–yellow color coming from the first positive system of N_2 in the 0.5–1 μm range). Both afterglows are linked to the N_2 vibration–vibration pumping mechanism occurring in the main plasma region and creating highly energetic vibrational states that are pushed downstream by the high gas flows. These energetic vibrational states can collide to form $N_2(A)$ and $N_2(a')$ metastables and then ion–electron pairs by associative ionization reactions. Positive ion densities in the late afterglow of N_2 - O_2 microwave plasmas are typically much below 10^7 cm^{-3} [60, 66], which ensures minimal ion-induced damage.

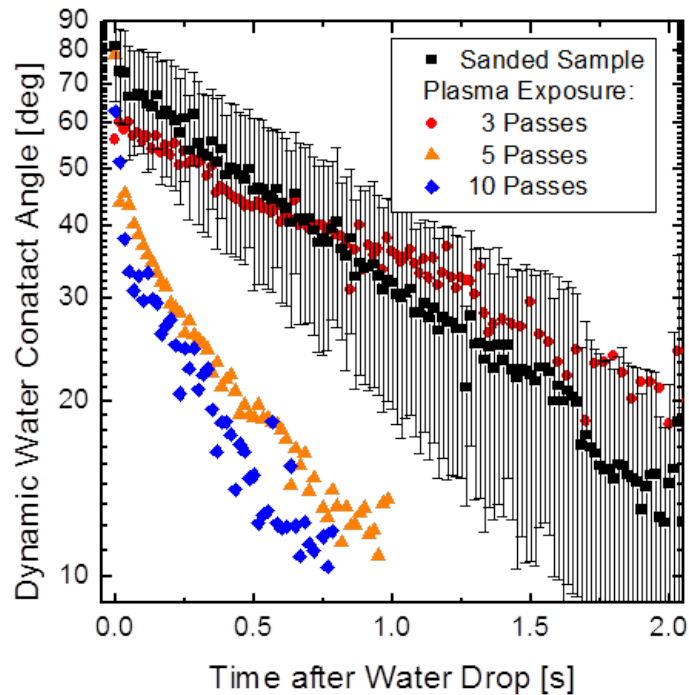


Figure 3.3 : Influence of the number of passes to the flowing afterglow of the N_2 DBD open to ambient air on the wettability with water of sugar maple samples. The results are presented as a function of time after droplet application. For clarity, error bars (corresponding to one standard deviation of measurements taken over different areas of the wood sample) are only shown for untreated samples.

measured while enough of the droplet remains above the surface. For this reason, the data displayed in Fig.3.3 reflect only the portion of the data collected while the droplet angle exceeded the minimum threshold of the goniometer instrument.

The connection to the plasma treatment itself is made clear in Fig. 3.3, by observing the response of the surface to various doses of active plasma species. The term dose is used, reflecting the repeated temporary exposure of the wood sample to active species that are produced in the DBD. It is these active species that are understood to elicit the change in the surface. Considering the procedure of passing the sample beneath a flowing afterglow, it cannot be considered that the treatment was continuously applied for a

total treatment time, given by the time per exposure multiplied by the number of passes. As shown in Fig. 3.3, there appears to be a «threshold » number of passes beyond which the treatment results in hydrophilization. This step change in the wettability of the wood surface, from properties similar to untreated surfaces to those of the hydrophilized surface, reveals important information about the DBD treatment process. A thermal effect cannot explain the change, since the surface temperature of the substrate could not increase with the number of passes. This is a result of the «long » time required by the plasma apparatus between passes. For this reason, the surface modification cannot be attributed to a thermally-activated volatilization of non-polar wood extractives, which under certain circumstances could have also produced a similar step change. Instead, it reinforces the idea that samples are treated dose-wise, since the surfaces were allowed to relax completely between passes.

For porous and rough substrates such as wood, hydrophilization comprises a combined effect of penetration and spreading of the deposited water droplet. Each type of surface treatment will produce a characteristic change in these two effects. The curves plotted in Fig. 3.4 illustrate the change in droplet spreading (baseline width) and droplet volume for as-prepared and plasma-treated sugar maple samples. These values were calculated from dynamic droplet images using the FTA200 software package. While the baseline width for untreated samples steadily increases with time after droplet application, measurements show an interesting difference resulting from plasma treatment. At first, the droplet spreads to a greater extent, which clearly indicates that the surface of the wood sample was hydrophically-activated. Slightly before the rate of penetration decreases (close to 0.5 s after droplet application), the baseline width begins to decrease, as a result of the droplet absorption. This is corroborated by the curves for droplet volume that show a dramatic change in the rate of penetration into the porous wood after plasma treatment. Such increase of the penetration rate clearly indicates either a hydrophilic activation of the internal wood surfaces or an increase in the free volume that would result from plasma etching of wood components [55]. Although the type of volumetric effect (chemical or physical) cannot be concluded from this set of data, the presence of a volumetric modification implicates the role of longlived species emanating from the

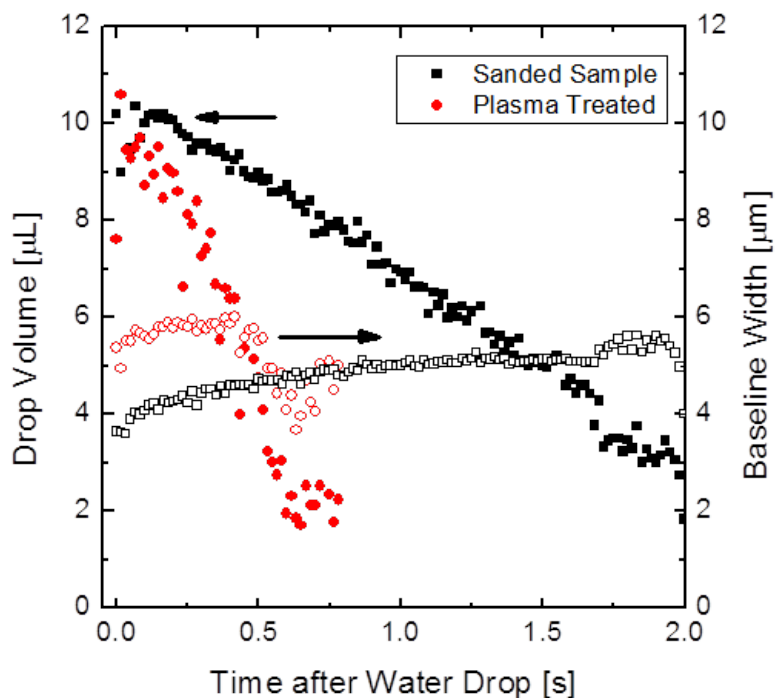


Figure 3.4 : Droplet volume (μL) and baseline width (μm) as a function of time after water droplet application calculated from dynamic droplet images corresponding to the sample treated for ten passes to the N_2 DBD flowing afterglow open to ambient air.

plasma, capable of penetrating the porous matrix of the wood sample. For this reason, particular attention has been paid to stable and metastable atomic and molecular species when determining the likely causes of hydrophilization (see below).

Surface chemical analysis by FTIR and XPS

	XPS				FTIR
	% C	% O	% N	O/C ratio	OH/ CH_x ratio
Untreated	67.3	31.9	0.77	0.47	9.42
N_2 plasma	71.3	27.7	0.93	0.39	6.61

Tableau 3.I : Chemical composition of the sugar maple surface before and after plasma treatment characterized by XPS and transmission FTIR (KBr pellet technique).

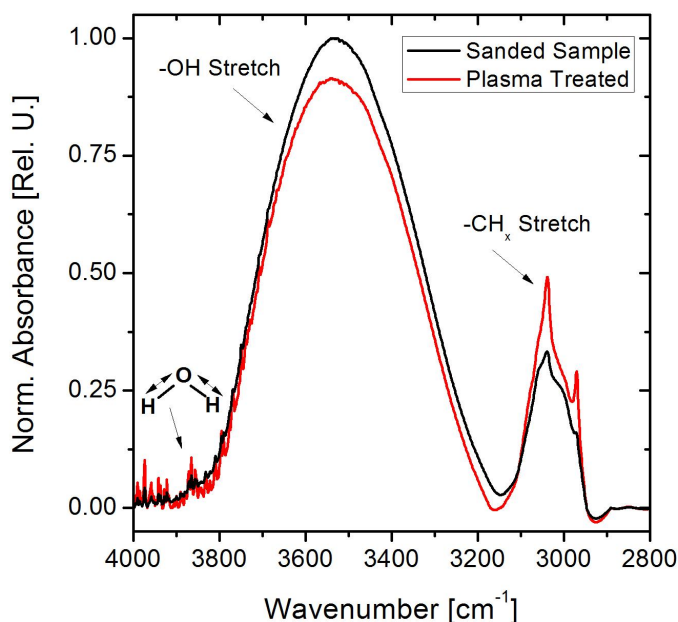


Figure 3.5 : FTIR transmission spectra (KBr pellet) for untreated and treated sugar maple. Peak sharpening in CH-stretching peaks and decreased relative height of OH-band is consistent with increased lignin content [68–70] and the formation of lignin precipitates [71–73]. Water vapor signal is characteristic of adsorbed water [69], and demonstrates hydrophilization of the wood surface.

Figure 3.5 compares transmission FTIR spectra in the range between 2,500 and 4,000 cm^{-1} from as-prepared and plasma-treated sugar maple samples (10 passes). To emphasize the change in relative heights between the two prominent bands, the absorbance values were normalized relative to their respective values at 3,460 cm^{-1} . In both samples, a large OH band is observed between 3,000 and 3,800 cm^{-1} and CH_x bands (a convolution of CH, CH_2 , and CH_3 bands) are found between 2,800 and 3,000 cm^{-1} . A decrease of the OH/ CH_x area ratio (of $\sim 30\%$) can be observed after treatment, from 9.4 on untreated substrates to 6.6 for plasma-treated substrates (see Table 3.I). Furthermore, a pronounced sharpening of the two most prominent peaks of the CH_x bands is observed at 2,850 and 2,915 cm^{-1} , corresponding to CH_2 stretching vibrations. When examining hardwood samples in transmission FTIR, these changes are consistent with increased li-

gnin content [68–70]. DBD treatment also increases the prominence of fringe structures between 3,800 and 3,900 cm^{-1} caused by adsorbed water [74–76]. These are direct indicators of surface hydrophilization. Environmental factors are not considered to be significant in affecting the signal, since the spectral measurements were controlled for environmental humidity and pellet preparation method.

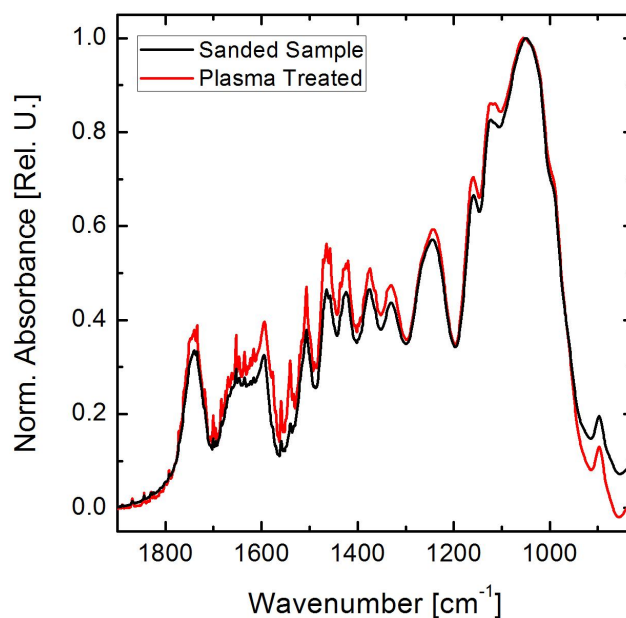


Figure 3.6 : FTIR transmission spectra (KBr pellet) before and after plasma treatment, indicating increased presence of lignin in the sugar maple sample.

Another important segment of the transmission FTIR spectrum is presented in Fig. 3.6. The absorbance spectra are presented for the same samples as in Fig. 3.5 before and after treatment, in the range from 500 to 2,000 cm^{-1} . To emphasize the relative change in peak heights for the numerous features of the complex absorbance pattern, the peaks are normalized at 1,047 cm^{-1} , corresponding to the polysaccharide C–O stretch in cellulose [70, 71, 77]. An increase in absorbance intensity for peaks between 1,330 and 1,740 cm^{-1} is observed, indicating an increase in lignin composition (the specific lignin peak locations are listed in Table 3.II, with comparison to literature values and

Peak position (cm ⁻¹)	Standard Spectrum (cm ⁻¹)	Band attribution
723	727	OH out of plane bending
995	995	C-O and C-C, C-H bending or CH ₂ (amorphous band) stretching
1,033	1,032	Aromatic C-H in plane deformation
1,058	1,058	C-OH antisymmetric bending
1,113	1,113	Aromatic C-H in-plane deformation of the syringyl ring
1,159	1,153, 1,159	Cuaiacyl C-H and syringyl C-H
1,330	1,315, 1,338	C-O of syringyl ring
1,374	1,370-1,375	Phenolic OH and aliphatic C-H in methyl groups
1,385	1,384	C-H deformation in hemicelluloses
1,422	1,422, 1,425, 1,429	C-H in-plane deformation with aromatic ring stretching
1,394, 1,399	1,399	C-H in carboxylates
1,419, 1,423, 1,429	1,420, 1,422-1,431	Aromatic skeletal vib. comb. with C-H in-plane vib.
1,457	1,452, 1,455	C-H deformations : asym. in -CH ₃ an -CH ₂ -
1,465	1,462, 1,464	C-H deformation (methyl and methylene)
1,507	1,502-1,509	Aromatic skeletal vibration C=C from benzene ring in lignin
1,517	1,500-1,515	C=C vibration in aromatic ring in lignin
1,539, 1,541	1,539	C=C skeletal stretch in aromatic ring
1,559	1,560	C-O-C stretching vibrations in furans
1,593, 1,616	1,593, 1,600, 1,601, 1,610	C=C vibration in aromatic ring in lignin
1,623	1,623	Conjugated C=O or C=C vib.
1,635	1,639	C=O stretch (conjugated)
1,653	1,652-1,666	C=O stretch in conj. p-subst. aryl ketones
1,685	1,688	C=O vibration (unsaturated)
1,705	1,704, 1,708	C=O stretch (unconjugated)
1,717	1,701-1,734	C=O stretch (unconjugated)
1,734	1,730-1,735, 1,736	C=O stretch in unconj. ketones, carbonyl and ester groups
1,740	1,740-1,745	C=O, Pi-bond in esters

Tableau 3.II : FTIR peak assignments listing characteristic bands of hardwood lignin [68, 70, 71, 73, 77–81].

band assignments).

The increased lignin content after plasma treatment deduced from the two transmission FTIR spectra displayed in Figs. 3.5 and 3.6 could possibly be attributed to the formation of lignin precipitates [71, 72]. This occurs by chemical modification of the lignin in wood, making well-ordered precipitates on exposed surfaces [72, 82]. The peak sharpening in the unsaturated alkyl stretch seen in Fig. 3.5 could also indicate the formation of well-ordered lignin precipitates [71, 80]. Measurements on pulp by atomic force microscopy have indicated that the dimensions of the precipitates are in the 10–100 nm range. The visco-elastic properties and unavoidable surface roughness of bulk wood samples makes AFM imaging, and thus visual confirmation of precipitates, a highly difficult task. Lignin precipitation is the first stage of the delignification process [82, 83], which is typically executed by either chemical or ozone bleaching [71, 80, 84–88]. In the case of ozone treatment, specifically, lignin precipitates in response to reactive scavenging of ether bonds that hold the lignin to the cellulosic wood structure [82]. The reaction produces an irreversible decrease in oxygen composition that can be measured by surface sensitive techniques, such as XPS [89–91]. Although cellulose and hemicelluloses are also susceptible to oxidation under such conditions, reactive scavenging of ether bonds in lignin is energetically favored over the oxidation of OH groups in cellulose and hemicellulose [82].

In addition to the OH/CH_x ratios determined from transmission FTIR spectra, Table 3.I also compares the chemical composition of the sugar maple surface measured by XPS before and after plasma treatment. The surface nitrogen concentration increases only marginally after treatment, making the grafting of N atoms on the surface during exposure to the N₂ DBD flowing afterglow open to ambient air unlikely. A decrease of the surface oxygen concentration can be observed after the treatment, accompanied by an increase in the surface carbon concentration. The ratio of oxygen-to-carbon signal intensity (O/C) decreases from 0.47 to 0.39 (or approximately 17 %), which is again consistent with lignin precipitation.

High-resolution XPS spectra were collected between 275 and 300 eV, corresponding to the C1s peak. The peak can be de-convoluted into four constituent peaks (C1–C4) re-

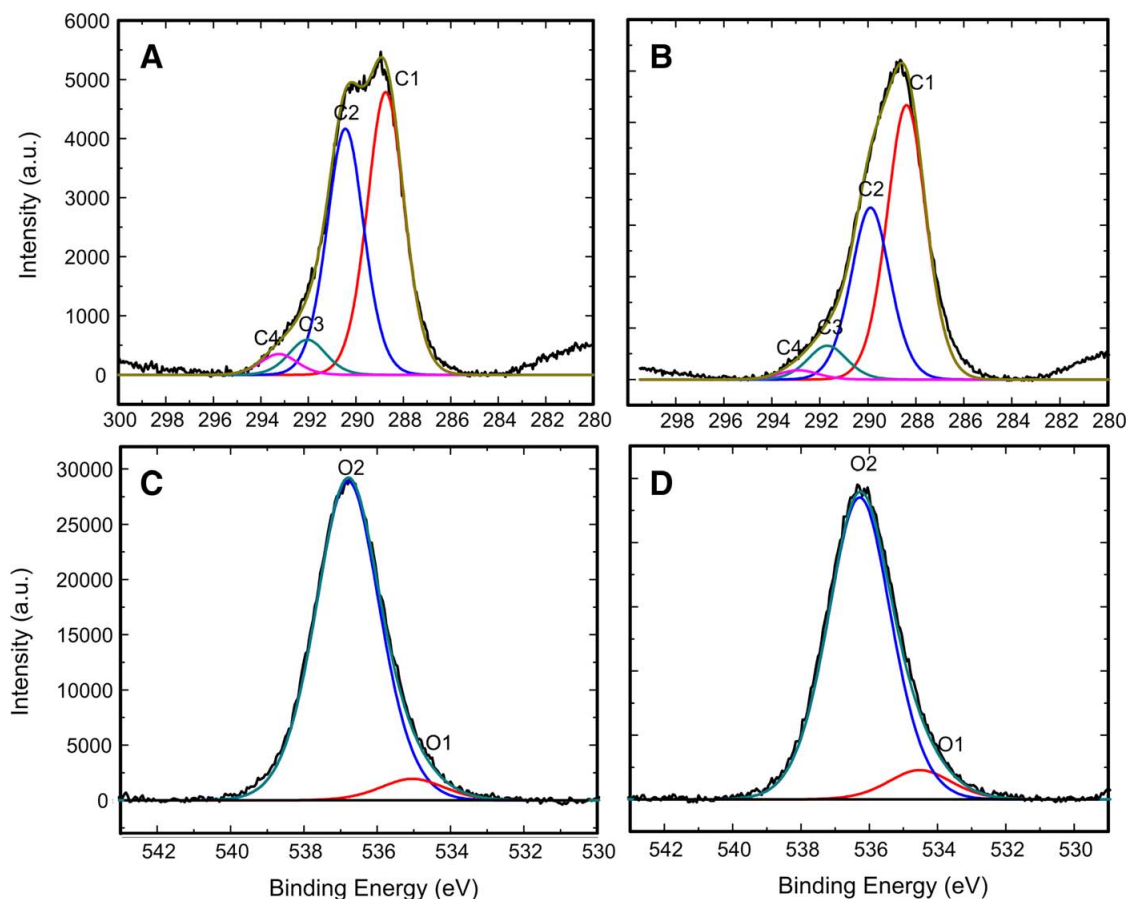


Figure 3.7 : High-resolution XPS spectra of C1s peak for a) untreated and b) N₂ DBD-treated sugar maple wood substrates and the O1s peak for c) untreated and d) N₂ DBD-treated sugar maple wood substrates.

presenting different oxygen-containing chemical environments [59]. In the de-convolution presented in Fig. 3.7, C1 corresponds to carbon atoms bonded in C–C or C–H bonds, C2 is produced by carbon bound to a single oxygen, C3 by diether carbonyl bonds, and C4 results from carboxyl groups. Percent composition of each peak and the energy shift from the C1 sub-peak for untreated and DBD-treated sugarmaple wood samples are shown in Table 3.III. A decrease of the C2 sub-peak after treatment is accompanied by an increase in C1 intensity. This indicates not only that fewer oxygenated C atoms remain on the surface after plasma treatment, but also that the change in surface oxygen content is focused on the reduction of single bonded oxygen-carbon groups. Table 3.III further shows that the relative position between the C2 and C1 subpeaks decreases from 1.7 to 1.5 eV.

This is explained by a decrease of the ether bond function (C–O–C), which is observed at a higher binding energy than hydroxyl bonds (C–O–H) [92]. Similar analysis of the O1s peak served to corroborate the changes seen in the C2 sub-peak. The O1s peak was deconvoluted by combining the O1 sub-peak, representing double-bonded oxygen (C=O), and the O2 sub-peak, representing single-bonded oxygen (C–O) [93]. Table 3.III show a measurable decrease of the O2 subpeak after plasma treatment, corresponding to a reduced presence of single-bonded oxygen in treated samples. Both of these observations corroborate the information provided by FTIR, and confirm that the breaking of ether bonds is responsible for the increased signature of lignin in plasma-treated sugar maple wood samples.

	C1	C2	C3	C4	O1	O2
<i>Untreated</i>						
Area ratio (%)	48.4	42.1	6.0	3.6	6.3	93.7
Energy shift from the C1 or O2 peak (eV)	0.0	1.7	3.3	4.5	-1.8	0.0
<i>After N₂ plasma treatment</i>						
Area ratio (%)	56.1	35.1	6.9	1.9	8.9	91.1
Energy shift from the C1 or O2 peak (eV)	0.0	1.5	3.3	4.5	-1.8	0.0

Tableau 3.III : Detailed analysis of the C1s and O1s peaks obtained from the deconvolution.

Plasma characterization

The modification of sugar maple samples, as described above, can be induced by a number of species either generated directly in the DBD and pushed downstream by the high gas flows or produced following the interaction of the flowing afterglow of the DBD with ambient air. In this context, careful characterisation of the plasma by OES measurements was performed to determine the nature of plasma-generated species interacting with wood samples in the flowing afterglow. Figure 3.8 shows the OES spectrum from the open-air DBD operated in N₂. Similarly to other spectra reported in literature for N₂ DBDs [see, for example, Ref. [94]], the most intense emission is due to the second posi-

tive system of N_2 ($C^3\Pi_u-B^3\Pi_g$) between 300 and 500 nm (green and blue rovibrational bands in Fig. 3.8).

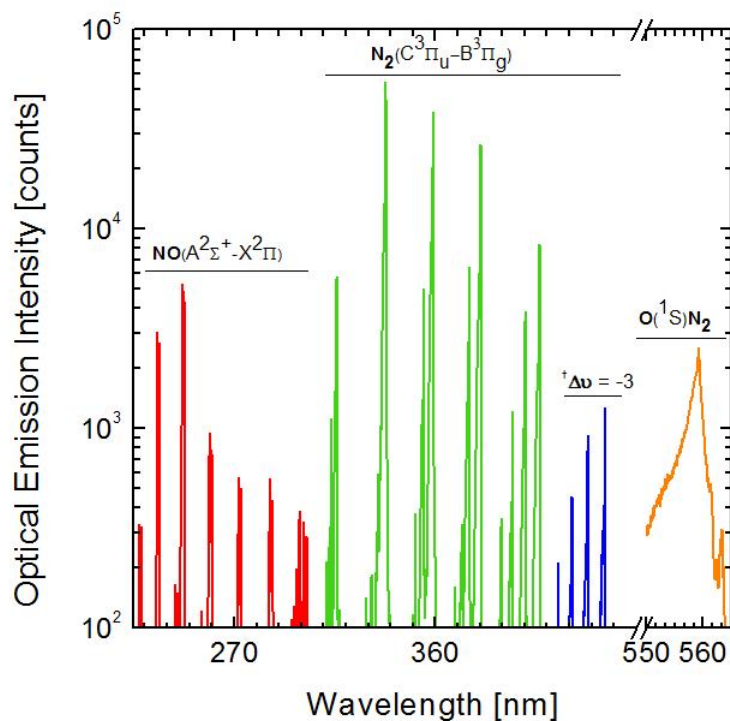


Figure 3.8 : Optical emission spectrum from N_2 DBD open to ambient air.

The emission from the second positive system of N_2 was used to determine the temperature of neutral species interacting with the wood substrates. More precisely, the rotational temperature (assuming Boltzmann distribution of N_2 rotational states) was calculated using the emission from the rovibrational band N_2 ($C^3\Pi_u, v' = 0-B^3\Pi_g, v'' = 2$) at 380 nm. This approach provides reasonable estimate of the neutral gas temperature provided the emitting $N_2(C)$ states are created by electron-impact excitation on ground state $N_2(X)$ such that the rovibrational structure of groundstate molecules is transferred «intact» into the excited state. In N_2 DBDs, $N_2(C)$ states are, as assumed, mainly populated by electron-impact excitation on ground-state $N_2(X)$. High-resolution OES spectra in the 380 nm range were thus compared to the predictions of a model using the rotational temperature as the only adjustable parameter [95]. The results are shown in Fig.

3.9. The best fit was obtained for a rotational temperature of 322 K, which is comparable to the values reported in the literature under similar conditions [96]. This neutral gas temperature being close to room temperature and much lower than the temperatures required to induce significant thermally-activated change in wood [7], wood modification due to heat transfer during each single exposure to the flowing afterglow can reasonably be discarded.

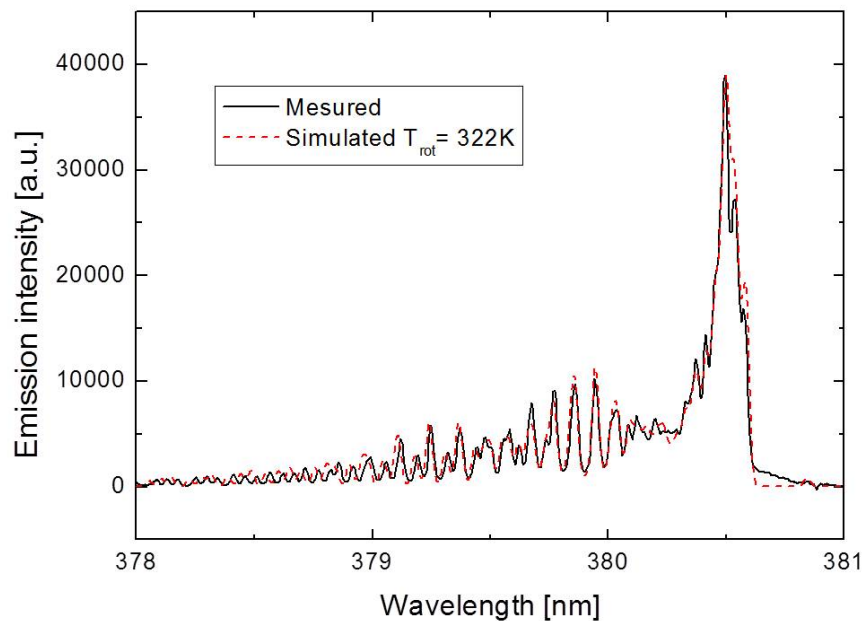


Figure 3.9 : Comparison between a measured and simulated (rotational temperature of 322 K) rotational band of N_2 ($C^3\Pi_u, v' = 0-B^3\Pi_g, v'' = 2$) in a N_2 DBD.

The nature and number density of species generated in the DBD operated in nominally pure N_2 were estimated using a collisional-radiative model coupled to a Boltzmann code. This model was originally developed to describe atmospheric-pressure N_2 plasmas sustained by microwave electromagnetic fields [97]. Steady-state particle balance equations are solved together for six excited states of N_2 , 4 excited states of atomic nitrogen, and 4 ionized states of atomic and molecular nitrogen. The reactions considered in this model include elastic scattering, electron-impact excitation and de-excitation, stepwise

excitation, radiative transitions, Penning ionization, three-body and dissociative recombination, along with the rotational and vibrational kinetics of N_2 . The rotational temperature and vibrational temperature (assuming Boltzmann distribution of rotational and vibrational states) of ground state $N_2(X)$ are used as input parameters to determine the number density of all species included in the model as well as the electron energy distribution function. While the rotational temperature was already determined from the high-resolution OES spectrum displayed in Fig. 3.9, the vibrational energy distribution function was analyzed from the $\Delta v = -3$ sequence (blue rovibrational bands in Fig. 3.8). As shown in Fig. 3.10, the distribution can be well-fitted by a straight line on a semi-log scale, confirming Boltzmann distribution of vibrational states characterized by a vibrational temperature of 1,920 K.

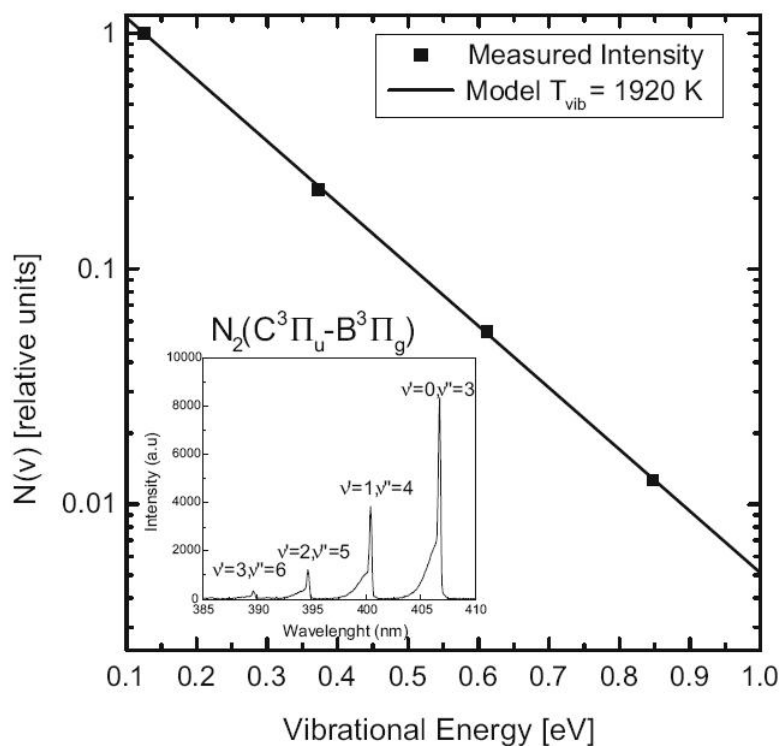


Figure 3.10 : Vibrational energy distribution function of $N_2(C)$ states calculated for the $\Delta v = -3$ sequence (blue rovibrational bands in Fig. 3.8 and inset). Distribution follows a straight line on a semi-log scale, indicating Boltzmann distribution characterized by a vibrational temperature of 1,920 K.

The predictions of the model for a nominally pure N₂ plasma using the cycle-averaged values of rotational and vibrational temperatures determined above are presented in Table 3.IV. For simplicity, only the non-radiative states are shown. It can be seen that the electron density is in the 10⁸ cm⁻³ range with an electron temperature of about 1 eV, which is comparable to the values reported in literature for N₂ DBDs [96]. Significant concentrations of N atoms (10¹⁶ cm⁻³), positive ions (dominant positive ion is N₄⁺ with a population of 9 × 10⁷ cm⁻³), N₂(A) metastables (10¹⁴ cm⁻³), and N₂(a') metastables (10⁸ cm⁻³) are also predicted by the model.

Plasma species	Density (cm ⁻³)	Plasma species	Density (cm ⁻³)
N	10 ¹⁶	N ₄ ⁺	9 × 10 ⁷
N ⁺	10 ³	N ₂ (A)	10 ¹⁴
N ₂ ⁺	10 ³	N ₂ (a')	10 ⁸
N ₃ ⁺	10 ⁷	n _e	10 ⁸

Tableau 3.IV : Predictions of the collisional-radiative model coupled to a Boltzmann code for a nominally pure N₂ plasma using a rotational temperature of 320 K and a vibrational temperature of 1,920 K as input parameters.

The plasma properties presented in Table 3.IV corresponds to those inside the DBD source ; those close to the substrate surface obviously differ greatly due to the ambient air configuration. Since a detailed collisional-radiative model accounting for the interaction of a N₂ DBD with ambient air is not yet available, simple calculations were performed to estimate the nature of the species produced in the N₂ DBD and capable of reaching the wood substrate placed in the flowing afterglow. In this context, the effective lifetime of each species was compared to the time required to reach the wood surface under a gas flow rate of 50 L min⁻¹ (average speed at the DBD outlet of about 300 cm s⁻¹). For a DBD-to-wood substrate distance of 0.3 cm, the downstream time is estimated to 10⁻³ s. To calculate the effective lifetime, τ_{eff} , of a given species in the flowing afterglow, the dominant loss pathway must be determined. For N atoms, assuming three-body gas phase recombination (on N₂) as the major loss mechanism [98], $\tau_{eff} = 3 \times 10^{-4}$ s. This value being lower than the downstream time, most of the N atoms created in the DBD region are lost before interacting with the wood sample, which supports the very low N

uptakes recorded by XPS (see Table 3.I). For the metastable states [$N_2(A)$ and $N_2(a')$], assuming that losses are dominated by quenching on N_2 [98] yields $\tau_{eff} = 1.4 \times 10^{-2}$ s for $N_2(A)$ and $\tau_{eff} = 2 \times 10^{-7}$ s for $N_2(a')$. Over the range of conditions investigated, $N_2(A)$ states are thus expected to play a very important role either directly following their de-excitation by collisions with the wood substrate (transfer of internal energy ~ 6.2 eV) or indirectly through the production of other active species in the flowing afterglow. In particular, $N_2(A)$ states in DBDs operated in O_2 -containing gases are known to produce large quantities of atomic oxygen through the reaction :



and thus ozone by :



where M is a third body for associative reactions (gas phase and substrate atoms and molecules) [99]. Finally, for N_4^+ ions, assuming dissociative recombination as the dominant loss term [98], $\tau_{eff} = 3 \times 10^{-2}$ s. Even if this value is comparable to the downstream time, the number density of positive ions is much lower than the one of $N_2(A)$ such that the latter species is expected to play a more prominent role.

In the DBD system investigated in this study, strong emission from the $NO\gamma$ system ($A^2\Sigma^+ - X_2\Pi_g$) between 200 and 300 nm (red rovibrational bands in Fig. 3.8) as well as emission from $O(1s)N_2$ at 558 nm (orange rovibrational bands in Fig. 3.8) were also observed in the OES spectrum. Such emission bands in N_2 DBDs indicate the presence of oxygen; a feature obviously ascribed to the open-air configuration of our system. Emission from NO in the 200–300 nm range corresponds to photon energies in the 4.1–6.2 eV range, which are sufficient to cause chemical changes in wood surfaces [69]. Therefore, UV irradiation could play a very important role in the wood modification dynamics. In combination with $N_2(A)$ metastables, these UV photons with energy hc/λ (where h is the Planck constant, c is the speed of light, and λ is the wavelength) could also be enrolled in the production of oxygen atoms and ozone close to the wood substrate due to the

well-known photo-dissociation reaction $O_2 + hc/\lambda \rightarrow 2O$.

Role of plasma-generated UV irradiation

UV photons are known to alter the chemistry of macromolecular surfaces and to be strongly implicated in wood ageing [69]. For this reason, UV was examined as a potential cause of the surface activation evidenced in Figs. 3.3 and 3.4. In this context, wood samples were exposed to the late afterglow of a low-pressure N_2 - O_2 plasma (see Fig. 3.2). This is a means of exposing wood samples to a source of characteristic short-wave UV emission from NO, which was also observed in the N_2 DBD open to ambient air (see Fig. 3.8). Figure 3.11 shows the dynamic water contact angle of freshly-sanded sugar maple samples after treatment for a period of 5 min. The initial contact angle decreases to 20° and the total absorption time is approximately 0.25 s. The isolated effect of UV-treatment on wettability with respect to other species present in the late afterglow was analyzed by placing wood samples in a UV-transparent enclosure within the plasma chamber. As shown in Fig. 3.11, UV irradiation alone did not result in any measureable deviation in wetting behaviour from as-prepared sugar maple surfaces. This indicates that UV photons are not directly involved in the plasma-induced hydrophilization. In the open-air configuration of the N_2 DBD, these energetic photons rather participate [along with $N_2(A)$ metastables] in the formation of other active species, in particular atomic oxygen and ozone (see below).

Role of plasma-generated oxygen atoms and ozone

As mentioned above, the combined presence of long-lived $N_2(A)$ metastable states and UV photons is responsible for the creation of a number of species, including atomic oxygen and ozone in the flowing afterglow of N_2 DBDs open to ambient air. Although both species are potent oxidizers, O atoms are more aggressive than molecular ozone [86]. The exposure to each in isolation is necessary to confirm that both species can induce wood modification, as well as to assess the relative activity of each individual species.

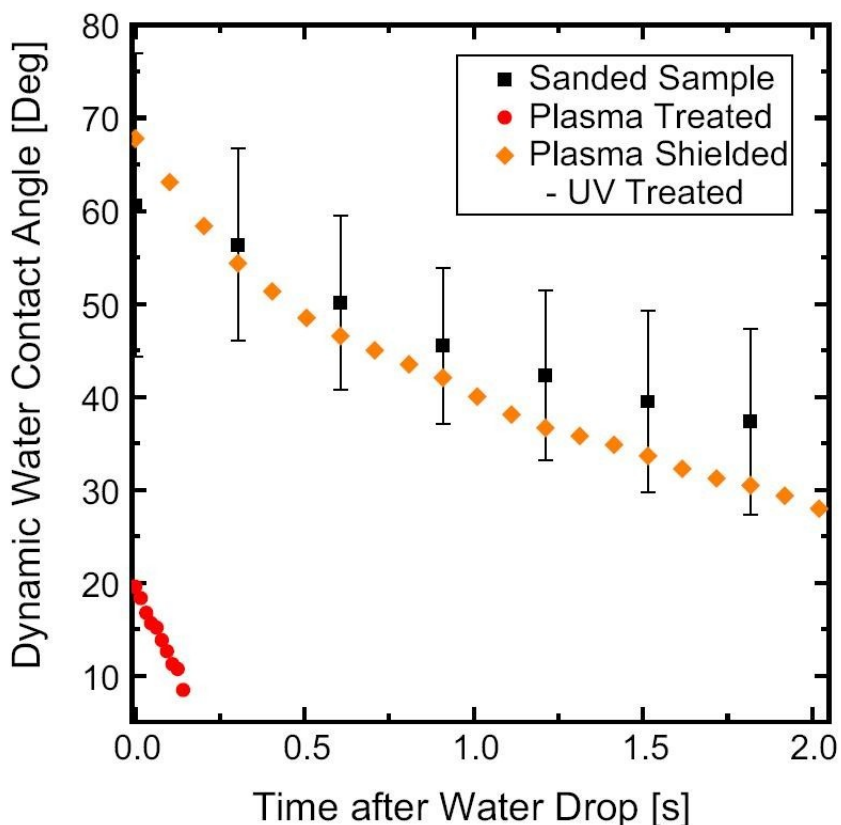


Figure 3.11 : Dynamic water contact angle measurements on sugar maple substrates treated in the afterglow of a low-pressure N_2-O_2 plasma. Results are also shown for wood samples placed in a UV-transparent enclosure.

In the late afterglow of the low-pressure N_2-O_2 plasma, the number density of O atoms is expected to be significant [$\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ [60]]. However, because of the reduced-pressure conditions, three body gas-phase collisions leading to the production of ozone by reaction 3.2 are not significant. In this system, O atoms therefore drive the hydrophilization of sugar maple samples (total absorption time is 0.25 s, see Fig. 3.11). Isolated effect of ozone exposure was realized by treatment in an ozone generator providing O_3 number density of $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (4,000 ppm at atmospheric pressure). Figure 3.12 shows the effect of ozone treatment on dynamic water contact angle on sugar maple samples after treatments of 5 and 15 min. Sugar maple samples were hydrophilized for both treatments, with the effect increasing progressively with treatment duration.

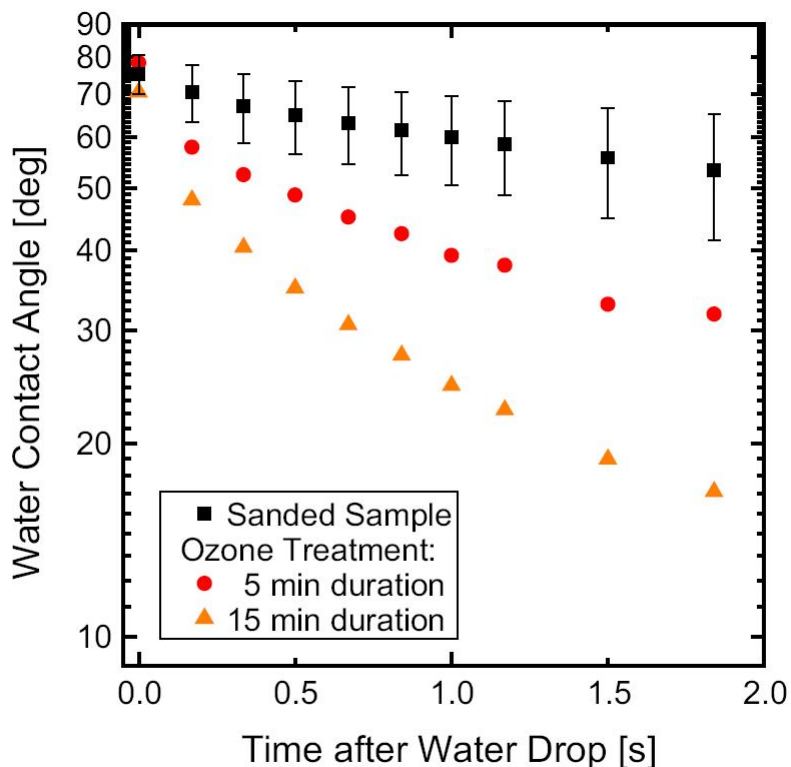


Figure 3.12 : Dynamic water contact angle measurements on sugar maple substrates for increasing ozone treatment duration : 0, 5, and 15 min.

FTIR-ATR measurements of samples exposed to ozone and oxygen atoms (late afterglow of the low-pressure N_2-O_2 plasma) are shown in Fig. 3.13. For both samples, the results are similar to what was seen in Fig. 3.6, with lignin peaks between 900 and $1,800\text{ cm}^{-1}$ absorbing to a greater extent after treatment. This is again consistent with increased lignin content and lignin precipitation.

Although both ozone and oxygen atoms hydrophilize wood surfaces and yield to such precipitation, the effect of ozone treatment is much less severe, despite the much higher O_3 number density in the ozone generator with respect to the O number density in the late afterglow of the low-pressure N_2-O_2 plasma. This confirms that atomic oxygen is more aggressive, particularly for reactive etching of the ligno-cellulosic linkage. This higher activity would also impact the increase of the free volume that would result from plasma etching of wood components [55]. Although the number densities of both species cannot

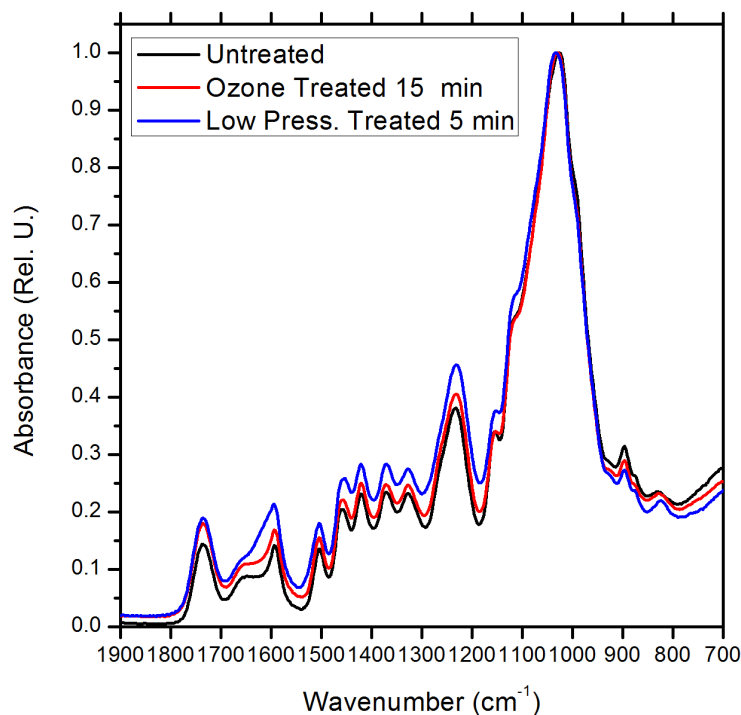


Figure 3.13 : FTIR–ATR measurements of samples exposed to ozone (15 min) and oxygen atoms (late afterglow of the low-pressure N₂–O₂ plasma, 5 min). Spectrum from untreated, freshly-sanded sugar maple sample is also shown for comparison.

be precisely determined in the flowing afterglow of the N₂ DBD open to ambient air, nonetheless both ozone and oxygen atoms are expected to play an important role in the plasma-wood modification. However, while the effect of ozone is clearly significant, the short exposure times used during DBD treatments and the dose-wise exposure method confers greater importance to the more aggressive species present, most likely O atoms.

3.1.4 Conclusions

The combined findings of surface characterization by spectroscopic techniques as well as dynamic water contact angle measurements have clearly identified a strong hydrophilization of sugar maple wood surfaces after exposure to the flowing afterglow of

N_2 DBDs open to ambient air. The activation process is determined to be a multi-step modification of the topmost surface and the near-surface region by plasma-generated species. $N_2(A)$ metastable species and UV photons from the $NO\gamma$ system, both produced in significant quantities in the DBD, interact with oxygen due to ambient air configuration to produce ozone and atomic oxygen. These species yield to an enhanced lignin content, the possible development of lignin precipitates, and could also contribute to surface etching of cellulose and hemicelluloses.

Further research should be performed for practical applications to be developed. For example, a study of the adhesion improvement with one or several coatings after the DBD treatment could be performed. Questions it should answer are (1) can the strong hydrophilization lead to an improvement of the adhesion and (2) can the observed lignin degradation improve chemical bonding between the surface and the coating, by means of cross-linking or any other mechanism.

Acknowledgments

This work was supported by the National Science and Engineering Research Council (NSERC) of Canada through the strategic Project Grant and the discovery Grant Programs. The authors would also like to acknowledge Prof. Joëlle Margot for providing the collisional-radiative model for N_2 plasmas at atmospheric pressure that was used in this work, Dr. Fabienne Poncin-Épaillard for the first set of FTIR measurements of plasma-treated wood samples, and Dr. Frédéric Busnel for experimental groundwork and preliminary measurements on wettability.

3.2 (Article) Modification of hardwood samples in the flowing afterglow of N₂-O₂ dielectric barrier discharges open to ambient air

J. Prégent, L. Vandsburger, V. Blanchard, P. Blanchet, B. Riedl, A. Sarkissian, L. Stafford

Abstract

The effect of O₂ addition in the gas feed of an open-to-air N₂-O₂ dielectric barrier discharge (DBD) on the surface modification of sugar maple hardwood samples is reported. After treatment by N₂-O₂ plasma, an increase of the contact angle with water and a decrease of the contact angle with diiodomethane was observed. X-ray photoelectron spectroscopy and Fourier-transform infra-red analyses further reveal a decrease of the O/C as well as increase of the C=O peak and surface aromaticity. When O₂ is added to the nominally pure N₂ DBD, the discharge transits from a homogeneous regime to a filamentary regime with increased dissipated power and neutral gas temperature. As a result, surface modification by N₂-O₂ plasmas becomes similar to those occurring under a low-temperature heat treatment of wood surfaces. In such conditions, a mechanism involving the thermally-activated deacetylation and depolymerisation of hemicelluloses and cross-linking between lignin and furfural and hydroxymethylfurfural, leading to the increase of wood hydrophobicity is proposed.

3.2.1 Introduction

Cold plasma treatment produces a high density of short-lived reactive species that are distributed uniformly on a sample surface, while operating at ambient temperatures and atmospheric pressure. This approach offers several advantages over conventional wood modification methods, in that surface treatment can be tightly controlled and does not result in the negative environmental impact associated with wet-chemical waste and treated-wood disposal. According to recently published reports, the two main approaches for plasma treatment of wood surfaces consist of : an improvement of the surface adhesion to protective coatings by activation and/or the deposition of functional, nanostruc-

tered coatings through the introduction of precursors into the plasma. A more thorough description of the current state of plasma-induced modification of wood surfaces has been provided previously [100].

With respect to traditional polymers, plasma treatment of wood surfaces is much more complicated due to the large number of potential interactions between the plasma-generated species and the wood constituents. On one hand, plasmas produce numerous active species (electrons, ions, metastable atoms or molecules, reactive species, high-energy photons, etc.) that can induce many physical and chemical changes in the wood surface properties. On the other hand, wood surfaces are inherently complex, consisting of numerous chemical components (cellulose, lignin, hemicellulose, extractives, etc.) and having a highly anisotropic anatomical structure, with marked interspecies variation. Considering the complexity of describing plasma–wood interactions, most authors provide parametric studies (ex. influence of treatment time, nature of the gas, plasma operating conditions, etc.) without significant insight on the identification or roles of dominant plasma species in surface modification, while focusing more on the desired application or empirical result (for example, improvement of wettability or wood-coating adhesion) [7, 9, 42, 44].

In a previous paper, the treatment of freshly-sanded hardwood samples (*Acer saccharum*, Marsh) in the flowing afterglow of an N₂ DBD open to ambient air was investigated [100]. After treatment, contact angle measurements with water showed a hydrophilization of the surface. Plasma characterization (performed by optical emission spectroscopy combined with plasma modeling) showed a large UV emission from NO γ system and a large concentration of N₂(A) metastable states. It was found that those two species favor ozone formation in the open-to-air flowing afterglow, at the vicinity of the wood surface. Ozone was identified as the dominant species leading to observed surface hydrophilization of sugar maple samples in that system.

The role of an addition of O₂ in the gas feed has been examined during the treatment of freshly-sanded sugar maple samples in the flowing afterglow of a N₂–O₂ DBD open to ambient air, as a means of forming hydrophobic wood surfaces without the use of precursors for plasma-enhanced chemical vapor deposition of functional, nanostruc-

tered coatings. Surface characterization was performed by contact angle measurements with two different liquids : water and diiodomethane. Surface chemical composition was analyzed by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Special attention was paid to linking the observed surface changes to the plasma properties, which were determined by current–voltage characteristics and optical emission spectroscopy.

3.2.2 Experimental methods

DBD setup and plasma diagnostics

The plane-to-plane DBD (ATMOS serie, Plasmionique, Canada) that was used for treatments of wood samples is described in a diagram in Fig. 3.14. This system was described in details in a previous publication [100, 101]. The system is open to ambient air and produces a spatially uniform or filamentary discharge between two quartz-covered circular metallic electrodes, having an area of 285 cm^2 , a diameter of 19 cm, and a 0.14 cm interelectrode gap. The dielectric thickness is 0.05 cm. A variable alternating current generator, driven at 9 kHz, powered the discharge. An amplifier was connected to the generator to provide sufficient power to ignite and sustain the discharge. A water cooling system of the electrodes prevented thermal-transition to an arc discharge.

Current–voltage (I–V) characteristics of the discharge were measured using a high-voltage probe (for the applied voltage) and a Rogowski coil (for the current). Optical emission spectroscopy (OES) measurements were also taken using an optical fiber placed under the discharge in the position of the wood sample (Fig. 3.14). A SpectraPro 2300i spectrometer with a 1200/mm grating and coupled to a charged-coupled device (CCD) camera was used to acquire OES spectra between 200 and 900 nm. For a slit width of $10 \mu\text{m}$, the spectral resolution of the system (full width at half maximum) was about 0.3 nm. For experiments requiring a higher spectral resolution, for example to analyze the rovibrational structure of N_2 for determination of the rotational temperature, a Triax 550 spectrometer with a 3600/mm grating and an intensified CCD camera was used. In these conditions, the spectral resolution was approximately 0.03 nm.

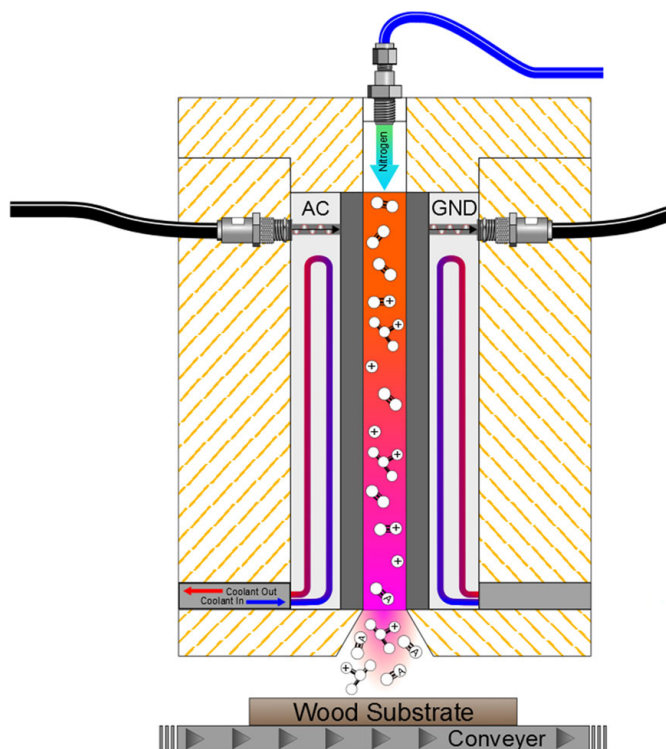


Figure 3.14 : Schematic view of the DBD plasma source open to ambient air.

Wood sample preparation and treatment

The wood substrates investigated in this work were taken from sugar maple (*Acer saccharum*, March) lumber. Wood samples of 6.0 cm × 10.0 cm × 0.5 cm (tangential × longitudinal × radial) dimensions were prepared from longitudinal sections of a single piece of sapwood lumber. Samples were preconditioned in a conditioning room at 20 °C and 65 % RH, until constant mass. Immediately prior to plasma treatment, samples were sanded with 150-grit silica sandpaper for 15 passes. Sanding has been shown to remove wood extractives that migrate to the surface, which is important to avoid a false finding caused by simple “cleaning” of the surface by the plasma [47].

The substrates were exposed to the flowing afterglow of the N₂ (99.998 % purity) DBD, as illustrated in Fig. 3.14. This was achieved by placing them onto an automatic conveyer system passing under the discharge at a constant speed of 1.5 cm/s. The number of passes through the flowing afterglow was used as a parameter to control the

plasma-treatment duration. In previous experiments, the minimum time between treatment passes was found to be sufficient to completely relax the sample surface. Samples were passed through the plasma afterglow either 3, 5 or 10 times. To ensure that the plasma-generated species reached the surface, the substrates were passed beneath the flow at a distance of 0.3 cm from the outlet of the DBD and high N₂ gas flow rates (50 L/ min) were used. The system was built with safety guards that limited access to the area near the entry and exit of the treatment area. For this reason, a significant time (up to 1 or 2 min) elapsed between passes, while samples were moving on the conveyer both into and out of the plasma system.

Analysis of treated wood samples

The result of plasma treatment on the water-contact angle of the wood samples was investigated by wettability measurements with a dynamic sessile drop method using a FTA200 contact angle goniometer. Measurements were performed several hours (12–15) after the treatment. 10 μ L water droplets were deposited onto the surface while images were captured at a rate of 60 frames per second. Water contact angles were determined digitally using the FTA200 software package. All measurements presented correspond to an average of ten drops over different areas of the sample, with the error bar corresponding to one standard deviation.

Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy was performed using a PerkinElmer spectrometer model Spectrum 400 in the Attenuated Total Reflectance (ATR) mode. Spectra were recorded between 400 and 4000 cm^{-1} . For all cases, background spectra were used to compensate for absorption by the ambient environment and spectra were adjusted to correct the baseline.

A VG ESCALAB mark II X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS) with a 206 W Mg X-ray source was used to determine the atomic composition of the near surface. The irradiated area was approximately 1 mm^2 . A general survey between 0 and 1200 eV was performed to determine the C, O, and N atom compositions. High-resolution spectra of the C1s and O1s peaks were also collected. Each were de-convoluted into four peaks for C1s (C1–C4) and two peaks for O1s (O1 and O2), as is usually done for cellulosic

materials [53, 59]. When analyzing insulating samples by XPS, it is a common practice to shift the binding energy of the peak of interest as a means of compensating for charge accumulation. In our case, the spectral convolution of the four C1s peaks complicated the selection of a reference peak. The effects of substrate charging were avoided by fixing the energy shift between each peak (C1–C4) when fitting the curve. Curve fitting to a Gaussian/Lorentzian function was performed manually with the CasaXPS software. For each peak, the full width at half maximum (2.0 eV) and the ratio between Gaussian and Lorentzian functions was held constant. A general survey was performed both before and after the measurements to ensure the samples were not degraded by the X-ray photons.

3.2.3 Results and discussion

Surface characteristics

Contact angle measurements

Dynamic water contact angle measurements of freshly-sanded sugar maple substrates after treatment to the flowing afterglow of N₂–O₂ DBDs are shown in Fig. 3.15a. For nominally pure N₂ plasmas, sanded surfaces became highly hydrophilic; a feature ascribed to the formation of ozone due to the open-to-air configuration [100]. On the other hand, while no significant wettability change could be observed after exposure to an O₂ DBD, wood surfaces show an increase of the water contact angles after treatments to N₂–O₂ DBDs with varying concentrations of O₂ (3 :1, 1 :1, and 3 :1). All latter conditions lead to a much more hydrophobic surface, which is similar to the non-treated surface before sanding. Similar results were obtained for black spruce (*Picea Marinea*, Mill) samples exposed to the same DBD reactor [51, 102].

Figure 3.15 also shows that the rate of decrease of the water contact angle with time is reduced considerably after treatment by N₂–O₂ DBDs. Contact angle measurements of droplets on typical sanded and untreated surfaces drop below the goniometer detection threshold after only a few seconds. In the case of a water drop on a plasma-treated surface, the water contact angle decreases only from 95° to 65° in 20 s (not shown on Fig. 3.15) and is fully absorbed after 1 or 2 min. This behaviour is also observed on

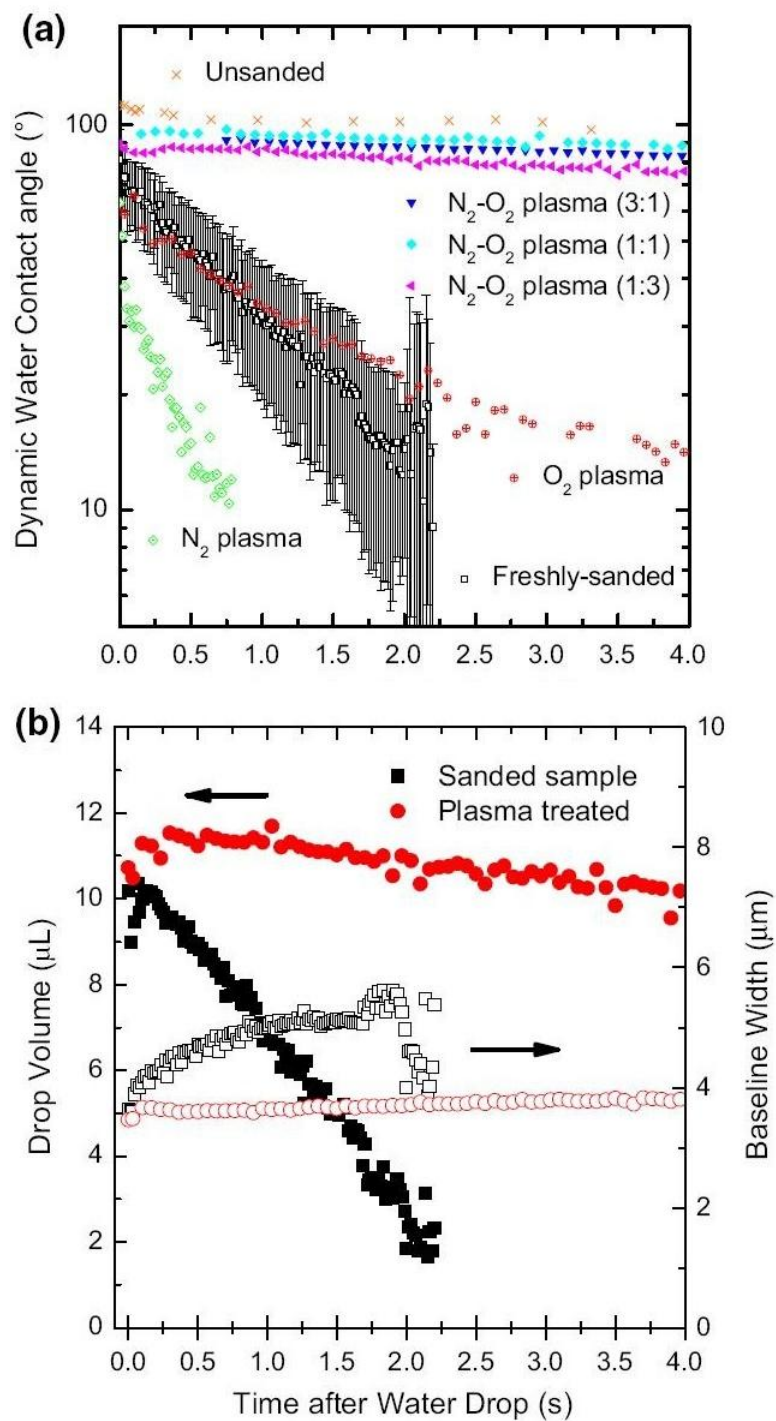


Figure 3.15 : a) Surface wettability with water of sugar maple samples after treatment in N_2-O_2 DBDs with different gas mixtures. b) Droplet volume (μL) and baseline width (μm) calculated from dynamic water contact angle measurements, corresponding to the sample treated in the N_2-O_2 (3 :1) DBD afterglow.

Fig. 3.15b, which illustrate the change in the drop volume and baseline width with time, as calculated from dynamic droplet images using the FTA200 software package. More specifically, a decrease of the drop volume absorption rate is observed after treatment. In addition, Fig. 3.15b shows a reduction in spreading rate of the drop on treated surfaces. While an untreated sample spreads by up to $2.5 \mu\text{m}$ in 1.5 s, the plasma-treated sample spreads only by $0.6 \mu\text{m}$ in 20 s (not shown on Fig. 3.15).

Several hypotheses were considered to explain the surface water-interaction behaviour after plasma treatment displayed in Fig. 3.15. Hydrophobic surfaces such as those seen on Fig. 3.15a are often observed after ageing [102–104] and after a heat treatment [105, 106] of wood. Among the proposed mechanisms, a migration of extractives from the volume to the surface is often seen as the main reason for the hydrophobicity increase [107, 108]. In our case, the sanding of the wood surface effectively removes most extractives, but a return to a hydrophobic extractive rich surface would be possible if the plasma treatment enabled a migration of extractives from the volume to the surface.

The decrease of the drop volume absorption rate indicates that the treatment has a volumetric effect. Either a change in the chemistry which propagates in the bulk of the material, a physical modification of the wood cells, such as a closure of micropores, or both types of processes must be considered. Also, the decrease of the spreading rate could be linked to the decrease of the absorption rate if the volume would “pull” the drop less efficiently. Surface chemistry modifications could also be involved.

To gain further insights on the wettability changes presented in Fig. 3.15, contact angle measurements with a non-polar liquid were performed. Figure 3.16 shows dynamic contact angle measurements with diiodomethane drops after treatment by $\text{N}_2\text{-O}_2$ DBDs. Since the untreated wood surface is naturally hydrophobic, contact angles with diiodomethane are much lower than contact angles with water. As it is the case with wettability with water, sanding of the substrate leads to a decrease of the contact angle with diiodomethane. After an O_2 treatment, no major change is observed. On the other hand, $\text{N}_2\text{-O}_2$ treatments show a further decrease of the contact angle, which confirms an increase of the affinity of the surface with non-polar or dispersive components. Thus, the plasma treatment is not simply equivalent to a return to an extractive rich surface and

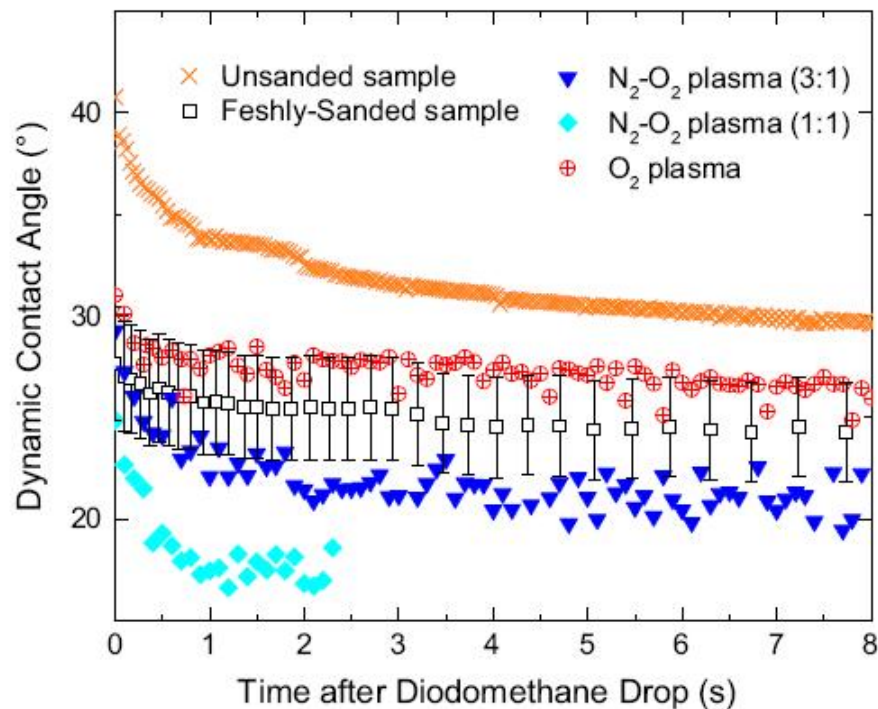


Figure 3.16 : Surface wettability with diiodomethane of sugar maple samples after treatment in N₂-O₂ DBDs with different gas mixtures.

we must conclude that the plasma treatment must induce both volumetric and surface chemistry changes.

Figure 3.17 shows the influence of the treatment time on the contact angle with water after a N₂-O₂ DBD treatment. In this case, different treatment times correspond to a different number of passes on the conveyor belt. As such, it is more adequate to consider that the substrate is treated dose-wise since it undergoes a relaxation of ~ 30 s between each pass during which it is not exposed to the DBD. Figure 3.17a shows a gradual increase of the contact angle as we increase the dose of plasma-produced species. This contrasts with our previous experiments of sugar maple wood treatment in N₂ DBDs where a dose threshold was needed before significant wettability changes could be observed [100]. Also, Fig. 3.17b shows that both volumetric effects and surface effects are gradual, as can be seen from the gradual decrease of the absorption rate and of the

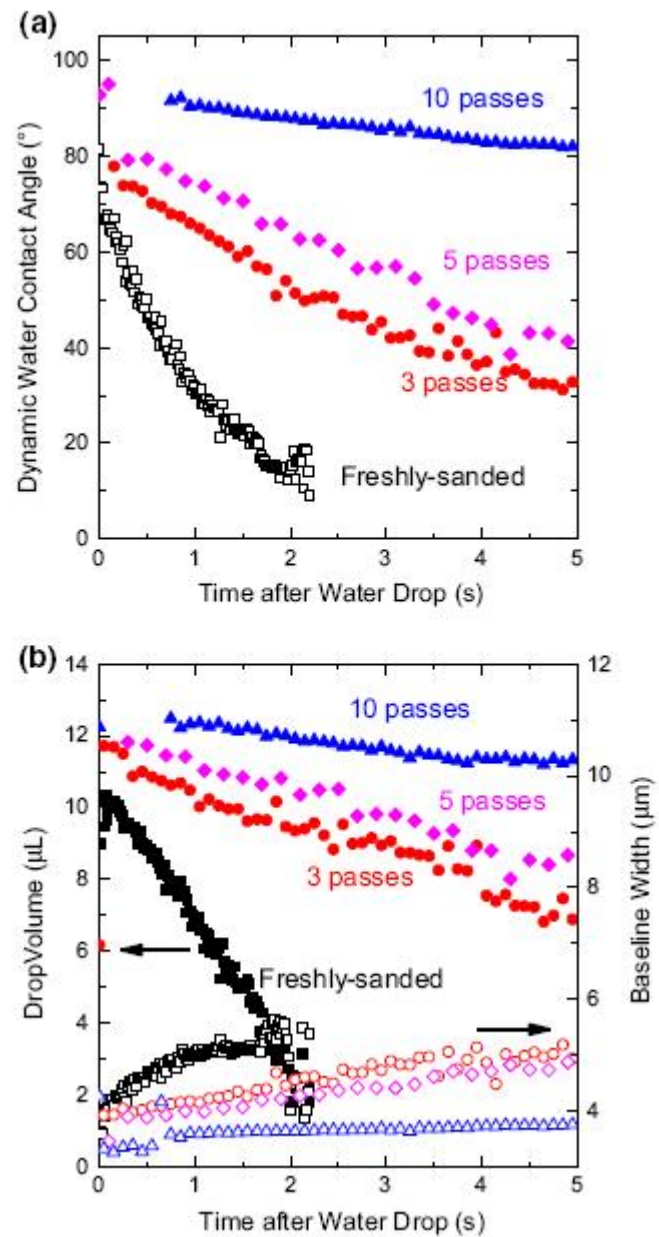


Figure 3.17 : Influence of treatment time on a) contact angle with water and b) drop volume (full points) and baseline width (hollow points) after N_2 - O_2 (3 :1) DBD afterglow treatment.

spreading rate. This stable and gradual progression of the effect of treatment indicates a permanent chemical or physical change, related to surface flux of plasma species. The effect of treatment time is attributed to either plasma chemical modification directly, as seen in the previous report [100], or by thermal heating of wood samples leading to chemical changes, as seen in literature [105, 106]. Considering that the gradual effect of treatment seen after O₂ addition in the nominally pure N₂ plasma resembles the effect of heat treatment more closely than the effect of N₂ plasma treatment, local surface heating is considered to be a likely cause of the trends seen in the water contact angle data.

XPS measurements

Figure 3.18 shows high-resolution spectra of the C1s XPS peak both for untreated and after N₂-O₂ DBD treatments, where C1 corresponds to carbon atoms bonded in C-C or C-H bonds, C2 is produced by carbon bound to a single oxygen, C3 by diether carbonyl bonds, and C4 results from carboxyl groups. Table 3.V shows the O atoms to C atoms ratio, and the area ratio of the de-convoluted spectra both for the C1s peaks shown in Fig. 3.18 and from the O1s peak (not shown). Nitrogen was detected, but with a very low concentration (<1 %) and did not change significantly after treatment. Results from Table 3.V show a decrease of the O/C ratio and of the C2 area ratio corresponding to C atoms single-bonded to O atoms after treatment in a N₂-O₂ DBD. A decrease much less important is also observed after an O₂ DBD treatment, but this change could be very well included in the experimental error (estimated to ~ 5 % due to the signal/noise ratio). In addition, Fig. 3.18 shows a decrease of the C4 peak after N₂-O₂ treatment which corresponds to C atoms in carboxyl functions.

FTIR

Figure 3.19a shows the FTIR-ATR spectra for unsanded samples, sanded samples and sanded samples after a treatment in N₂-O₂ DBD. These data confirm that the plasma treatment is not equivalent to a return to the unsanded surface, since the FTIR spectra are very different. Specifically, it can be seen that the sanding removes CH_x functions

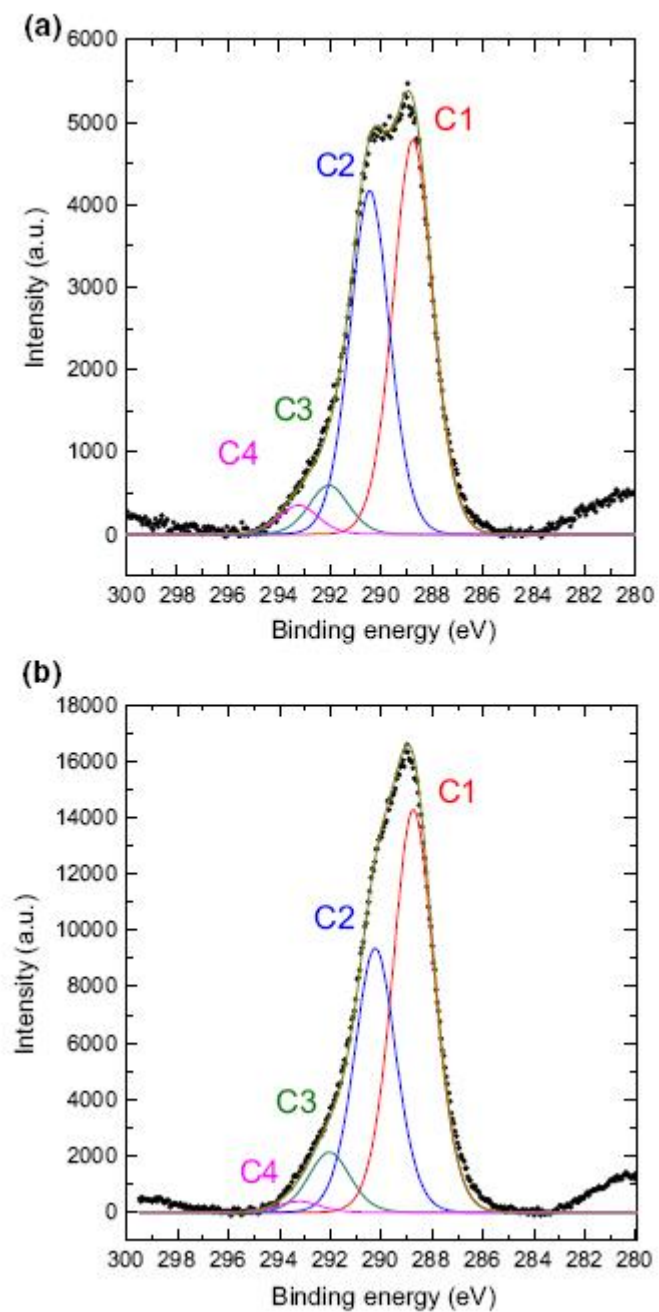


Figure 3.18 : High-resolution XPS spectra of C1s peak for a) untreated and b) N₂-O₂ DBD-treated sugar maple wood substrates.

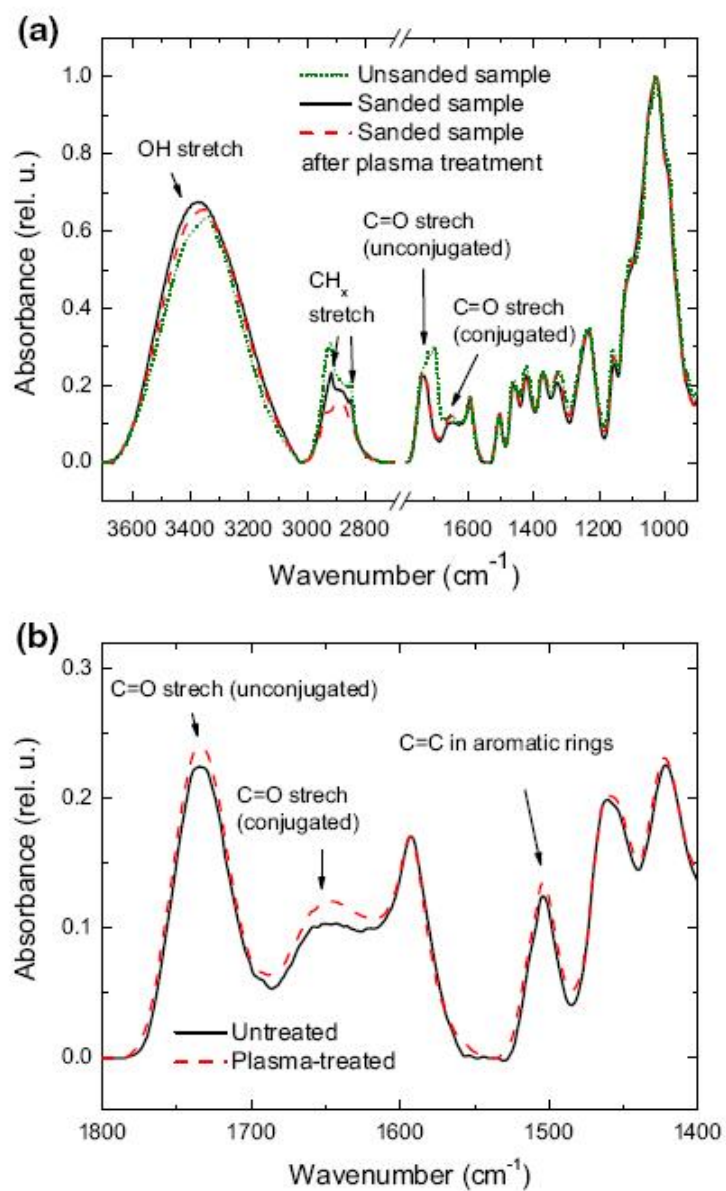


Figure 3.19 : a) FTIR-ATR spectra for unsanded samples, sanded samples, and sanded samples treated in $\text{N}_2\text{-O}_2$ DBD. b) Enlargement of C=O absorbance peaks between 1800 and 1400 cm^{-1} .

	O/C ratio		C1	C2	C3	C4	O1	O2
Untreated	0.474	Area ratio (%)	48.4	42.1	6.0	3.6	6.3	93.7
		Energy shift from the C1 or O2 peak (eV)	0.0	1.7	3.3	4.5	-1.8	0.0
After N ₂ -O ₂ plasma treatment	0.437	Area ratio (%)	54.6	35.8	8.1	1.5	7.0	93.0
		Energy shift from the C1 or O2 peak (eV)	0.0	1.7	3.3	4.5	-1.8	0.0
After O ₂ plasma treatment	0.468	Area ratio (%)	50.6	39.7	6.4	3.2	7.6	92.4
		Energy shift from the C1 or O2 peak (eV)	0.0	1.7	3.3	4.5	-1.8	0.0

Tableau 3.V : Detailed analysis of the C1s and O1s peaks obtained from the deconvolution.

between 3000 and 2800 cm^{-1} , removes C=O functions at 1700 cm^{-1} and broadens the OH peak at 3400 cm^{-1} . This can all be ascribed to the removal of surface extractives. After the treatment, a decrease is seen of the two sharp CH peaks at 2918 and 2850 cm^{-1} which are usually associated with lignin [80]. On Fig. 3.19b, which shows a close-up of the region between 1800 and 1400 cm^{-1} , an increase of the peak at 1651 cm^{-1} associated to conjugated C=O stretch vibrations can be observed after plasma treatment. Also, we can see a smaller increase of the unconjugated C=O functions at 1734 cm^{-1} and of the C=C in aromatics rings at 1596 cm^{-1} .

Discussion of spectroscopy findings

A decrease of the XPS O/C ratio and of the C2 area ratio is often reported when performing heat treatments on wood surfaces [109–111]. The hemicelluloses are the first structural components to be degraded by thermal treatments [17], and possibly the sole targets of low temperature modification at 20–150 °C, as seen in cold plasma sources. In such heat treatments, the decrease of the O atom content is linked to a dehydration of hemicelluloses [112]. Our XPS results corroborate a possible dehydration, but our FTIR results show only a very small decrease of the OH peak. This lack of significant

change could be explained by a surface rehydration occurring under atmosphere between the treatment and the acquisition of the spectra. For the XPS, a surface rehydration is unlikely because the substrate is put under high vacuum.

When a degradation of hemicelluloses occurs under heat treatment, a release of acetic acids resulting from the deacetylation of hemicelluloses will be observed. Those acids then act as a catalyst for a depolymerisation of hemicelluloses. The resulting acid-catalysed dehydration of depolymerised hemicellulose will lead to formation of furfural and hydroxymethylfurfural [113]. Those furfural compounds can go under cross-linking reactions with lignin (see Fig. 3.20) which will lead to an increase of the hydrophobicity of the surface [15].

In our case, a release of acids can be observed from the decrease of the C4 peak in XPS measurements. When put under vacuum, those small acids would be extracted from the surface. The increase of the unconjugated and conjugated C=O observed with FTIR also corroborates a de-acetylation of hemicellulose and the consequent release of acids. Also, when looking at the increase of conjugated C=O and C=C functions, we can deduce a general increase of the aromaticity of the surface. Formation of furfural and hydroxymethylfurfural (both conjugated systems) could explain this increase. Finally, the cross-linking between lignin and furfural compounds can be seen with the decrease of the two CH peaks associated with lignin. The change in surface chemistry by these crosslinking reactions could also explain the increase in surface affinity with non-polar liquids such as diodomethane.

The results of the surface characterization analysis provide strong evidence of a chemical modification of the sample surface, similar to the mechanism observed during heat treatment, summarized in Fig. 3.20 [15].

Plasma characteristics

Current-voltage characteristics

The measured electrical characteristics of the N₂, N₂-O₂ and O₂ discharges can be seen on Fig. 3.21. The measured current is the sum of the discharge current and the dis-

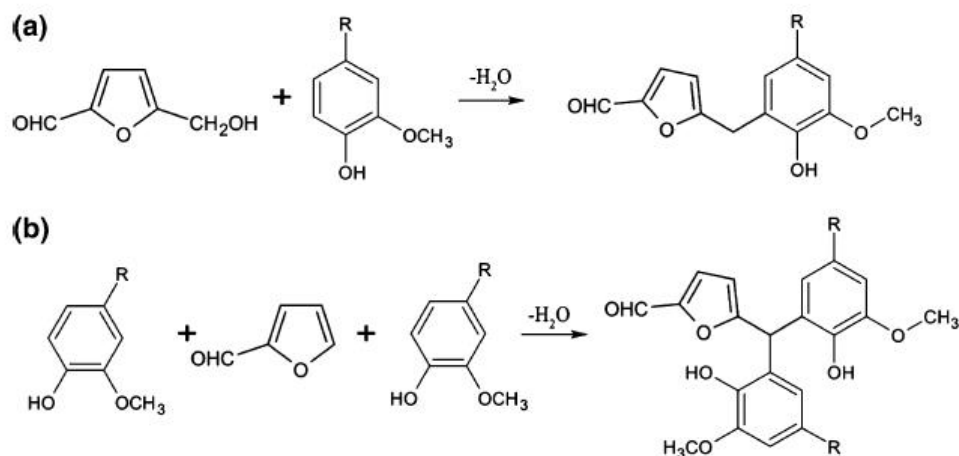


Figure 3.20 : Reactions between lignin and a) hydroxymethylfurfural and b) furfural leading to the formation of hydrophobic functional groups [15].

placement current (associated to the sine function). In the N_2 discharge (Fig. 3.21a), the discharge current is continuous and very low in intensity, a characteristic of a homogeneous or Townsend discharge which has been reported by many authors [56, 94]. When O_2 is added to the nominally pure N_2 discharge (Fig. 3.21b), the continuous current emission is replaced by short and very intense peaks of current, which is a characteristic of a filamentary discharge [12]. In the presence of O_2 , the discharge ignites earlier in the voltage cycle, which can be ascribed to a decrease of the breakdown voltage of the discharge. This shift in the breakdown also indicates a change from a Townsend regime to a filamentary regime. In nominally pure O_2 (Fig. 3.21c), the discharge stays in a filamentary regime.

The discharge current and the gas voltage were determined by subtracting the displacement current from the measured current and the voltage loss to the dielectric barrier from the measured voltage using the method described in [56]. Those results were used to calculate the power dissipated (or absorbed) by electrons in the discharge. Figure 3.22 shows the discharge power for different O_2 concentrations. The sudden rise in power when O_2 is added corresponds to the transition from a homogeneous discharge to a filamentary discharge. Then, the power increases with O_2 concentration until it reaches

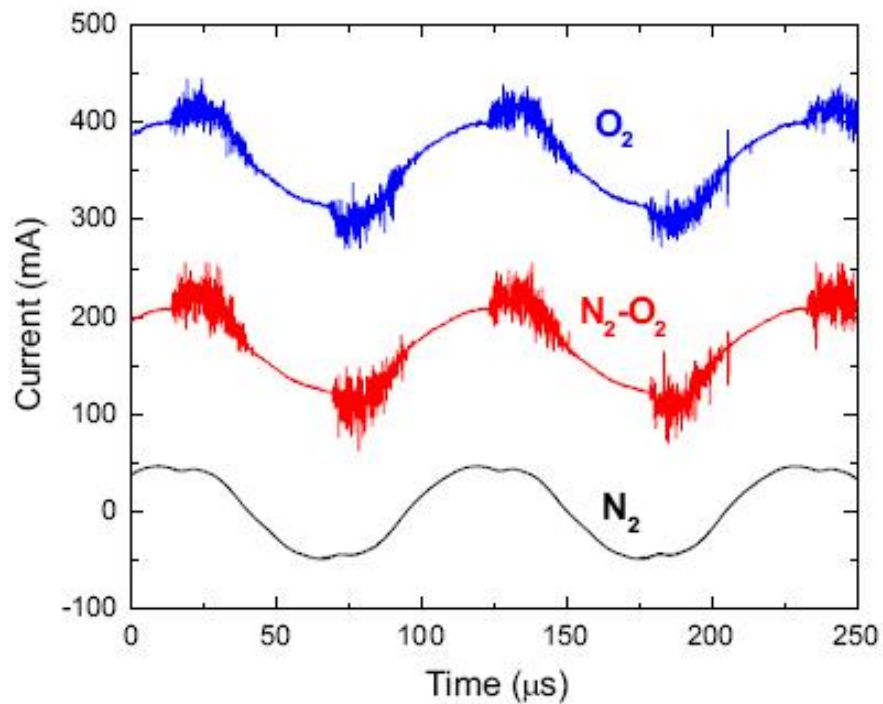


Figure 3.21 : Time-resolved current measurements of the homogeneous N_2 discharge, the filamentary N_2-O_2 discharge and O_2 discharge controlled by dielectric barriers.

~98% where it decreases slightly.

Optical emission spectroscopy

General optical emission spectra between 200 and 900 nm are shown in Fig. 3.23 in the case of N_2 , N_2-O_2 , and O_2 DBDs. In the N_2 DBD, a strong UV emission from the $NO\gamma$ system [$NO(A) \rightarrow NO(X)$] can be observed between 200 and 300 nm. In addition, an even stronger emission from the N_2 second positive system [$N_2(C) \rightarrow N_2(B)$] is observed between 300 and 450 nm. With the addition of O_2 , UV emission from $N_2(C)$ decreases and emission from $NO\gamma$ ceases completely. On the other hand, line emission from O atoms is observed at 844 and 777 nm (not shown) and increases, as expected, with addition of O_2 .

An investigation of the second positive system of N_2 provided the neutral gas tem-

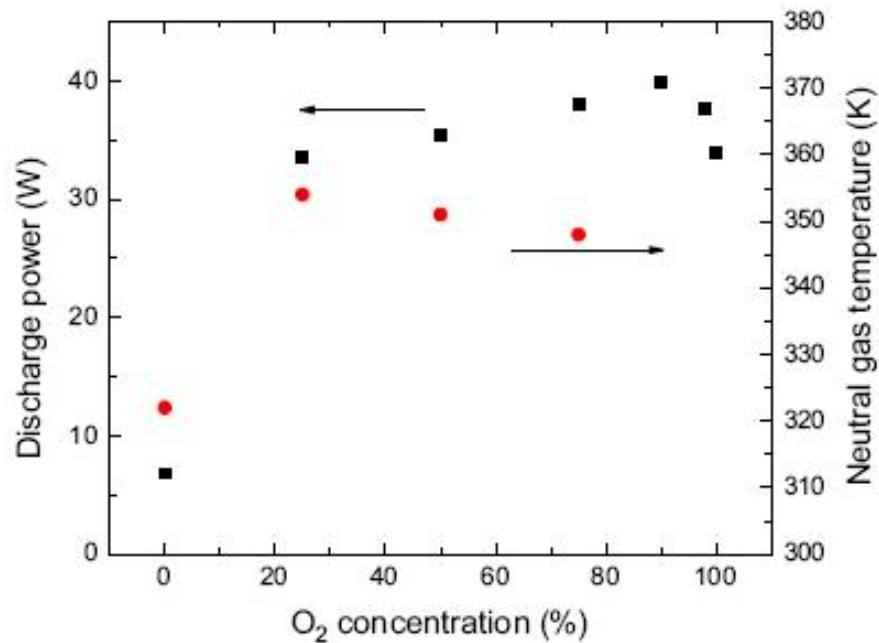


Figure 3.22 : Influence of the O₂ concentration in N₂ DBD on the power dissipated in the discharge calculated from the current–voltage characteristics and the neutral gas temperature obtained from emission spectroscopy.

perature by analyzing the rotational structure of the rovibrational band N₂(C³Π_u, v' = 0 – B³Π_g, v'' = 2) at 380 nm. The measured spectra were compared to simulated spectra assuming a Boltzmann distribution for rotation states using the rotational temperature as the only adjustable variable [95]. The rotational temperature obtained by this method is a good estimate of the neutral gas temperature in the case where the N₂(C) states are mostly populated by electron impact on ground state N₂(X) such that the rotational structure of ground-state molecules is transferred “intact” to the excited state. This is a reasonable assumption for N₂–O₂ DBDs [114]. The neutral gas temperature as a function of the O₂ concentration is also shown in Fig. 3.22. With the addition of O₂, the neutral gas temperature increases from 320 K in nominally pure N₂ to 350 K in N₂–O₂ and stays relatively constant with increasing concentrations of O₂. In an O₂ DBD, while some N₂(C) emission bands were observed, their intensity was too weak in order to

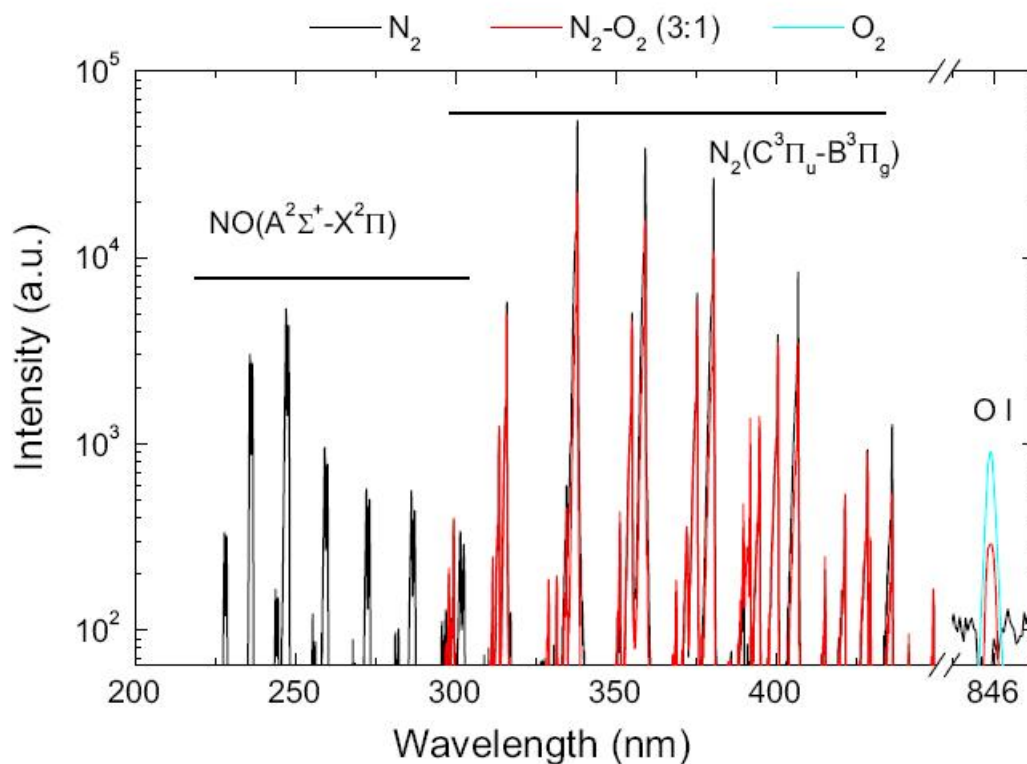


Figure 3.23 : Optical emission spectra from N_2 , N_2-O_2 (3 :1) and O_2 DBDs illustrating the effect of O_2 addition in the N_2 discharge on NO, N_2 and O emission intensities.

accurately determine a neutral gas temperature.

It was previously found that the UV emission from NO was a critical factor for hydrophilization of wood surfaces in an N_2 DBD since it leads to ozone formation in the open air flowing afterglow, which was ultimately responsible for the hydrophilization of the wood surface [100]. In the same paper, surface treatment in an ozone generator resulted in similar hydrophilization of wood surfaces. The observed loss of emission from $NO\gamma$ with addition of O_2 has already been reported in previous studies [12] and is believed to be caused by a very efficient quenching by O_2 molecules of $N_2(A)$ metastable states populating the $NO(A)$ radiative states [12]. In the present case, the absence of UV photons prevents ozone formation in the flowing afterglow and no hydrophilization is observed.

On the other hand, optical emission spectroscopy shows a higher concentration of O

atoms in the discharge with increasing O_2 concentration. These O atoms generated in the discharge could react directly with the surface or contribute to ozone generation via the reaction :



where M can be N_2 or O_2 . The effect of O atoms on sugar maple wood surfaces was previously observed in the late afterglow of a reduced pressure N_2 - O_2 surface wave plasma which was optimized for O atoms generation [100]. The results showed that O has a similar effect to O_3 , leading to more hydrophilic surfaces. Thus, if the O atoms were driving the surface modifications, either by direct impingement or by ozone generation, it would have the opposite effect to the surface behaviour observed in the N_2 - O_2 DBD. To explain why O atoms do not contribute to the surface modifications, two hypotheses are considered : (1) O and O_3 do not reach the surface and (2) present conditions do not favor creation of O_3 in the discharge or in the flowing afterglow.

To address the first question, the reaction scheme leading to creation and destruction of O and O_3 species has been carefully examined. An effective lifetime (τ_{eff}) for O and O_3 species has been estimated when possible and compared to the time required to go from the end of the discharge zone to the interaction point with wood substrates. For a DBD-to-wood distance of 0.3 cm, the downstream time is estimated to 10^{-3} s. For O atoms, the main loss pathway is reaction 3.3, which creates an O_3 molecule. Using the ideal gas law and the rate constant for this reaction at a measured gas temperature of 350 K [98], the characteristic time for this reaction is estimated to $\tau_{eff} = 5 \times 10^{-6}$ s. This value being much lower than the downstream time, it is likely that O atoms are lost before interacting with the surface. For O_3 molecules, losses will occur via :



For this reaction, a characteristic lifetime is harder to evaluate since it depends on the O atom density which is unknown in the current conditions. Furthermore, more O atoms will have been lost via 3.3 at greater distances from the discharge, thus increasing both

the O_3 concentration and its effective lifetime.

However, in the case that O atom concentrations are sufficiently high in the discharge, another O atom loss mechanism will occur by the reaction :



Under this reaction, no O_3 molecule will be created as a by-product. The O/O_2 dissociation degree required for reaction 3.5 to have the same characteristic time as reaction 3.3 in our conditions is estimated to be $\sim 7-8\%$ [98]. Considering the high power and electron densities that are usually observed in the filamentary DBD, such a dissociation degree is highly possible and would greatly reduce ozone generation, both in the discharge and in the flowing afterglow. This well-known feature is often reported as a limiting factor when designing ozone generators [115]. Additionally, in N_2 -containing discharges, N atoms will react with ozone to form NO [98] :



which will be followed by a reaction chain with NO_x [115] that will further reduce O and O_3 populations :



Considering that (1) O atoms do not reach the wood surface, (2) high power outputs and temperatures in the filamentary discharge do not favor O₃ formation, (3) the presence of atomic nitrogen creates chain reactions that further reduce O and O₃ concentrations in the discharge, and most importantly (4) treatment by N₂-O₂ DBDs have opposite effects on wood surfaces than when treated directly with O atom or O₃ sources, it follows that in order to affect the surface, oxidant species have to be created very close to the surface in the flowing afterglow, such as in the case of O₃ created after UV photo-dissociation of O₂ in open-to-air DBDs operated in nominally pure N₂.

Based on these findings, the increase of surface hydrophobicity observed in Figs. 3.15 and 3.17 can only be correlated to the transition from a homogeneous to a filamentary discharge. As a consequence, the power dissipated in the discharge and the neutral gas temperature (see Fig. 3.22) increase with the addition of O₂ in the nominally pure N₂ DBD. Because of the high gas flows, the significant heat transfer from the plasma species to the wood surface can induce the chemical change describe in “Surface characteristics” section.

3.2.4 Conclusion

The increase in surface hydrophobicity after treatment of sugar maple wood samples by N₂-O₂ DBDs can be explained by an increase in the neutral gas temperature to 75 °C, following an increase of the power dissipated in the discharge due to the homogeneous-to-filamentary transition. As previously mentioned, plasma-treated wood surfaces show many similarities with wood samples heat-treated at low temperatures (<150 °C). A mechanism leading to those hydrophobic surfaces is proposed, based on the results of surface analysis : a deacetylation followed by a depolymerisation of hemicelluloses leading to formation of furfural and hydroxymethylfurfural compounds and subsequent cross-linking between those compounds and lignin.

Acknowledgments

This research was supported by the Fonds de Recherche du Québec-Nature et Technologie (FQRNT) and by the Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et Génie (CRSNG) of Canada.

3.3 Complément d'analyse des surfaces de bois traitées par la DBD

Dans cette section, nous présenterons une analyse des surfaces de bois traitées avec la DBD qui complète celles décrites dans les deux articles publiés. Ces analyses n'ont pas été incluses dans ces articles soit parce qu'elles n'avaient pas encore été effectuées au moment de la rédaction de l'article ou soit parce qu'elles ne se prêtaient pas bien au format plus concis de la publication. Nous pensons toutefois qu'il est nécessaire de les inclure dans cette thèse afin de dresser le portrait le plus complet de la problématique. Nous allons d'abord étudier les changements quant à l'anatomie de la surface de bois à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB), puis nous décrivons l'influence du type d'essence de bois traitée en exposant à la DBD un bois de résineux (épinette noire).

3.3.1 Analyse de l'anatomie au MEB

Dans les deux sections précédentes, les analyses de surface réalisées montrent une augmentation de la teneur en lignine après un traitement dans le plasma de N_2 due à la gravure par O et O_3 et une dégradation et déacétylation des hémicelluloses après un traitement dans N_2-O_2 s'apparentant à un traitement thermique du bois. Ces deux phénomènes ont pu être observés à l'aide d'une analyse de la composition chimique de la surface après le traitement. Néanmoins, lorsqu'il est question d'un matériau comme le bois, une caractérisation des changements quant à l'anatomie du bois est aussi nécessaire afin de dresser un portrait complet de la situation. Afin de décrire ces changements à l'échelle cellulaire, des échantillons mitrotomés de bois de feuillu ont été observés au MEB après une exposition de 5, 10, 20 et 40 min. au plasma. Il est à noter que pour des temps d'exposition plus courts que 40 min, peu de changements notables étaient observés, du moins à l'échelle (dimension) de nos observations. Pour des raisons similaires, toutes les images présentées ici montrent des plans de coupe dans le sens transversal puisque aucun changement apparent n'était observé pour des couches coupées selon un plan longitudinal.

La figure 3.24 montre les cellules en coupe transversale non traitées et traitées dans la

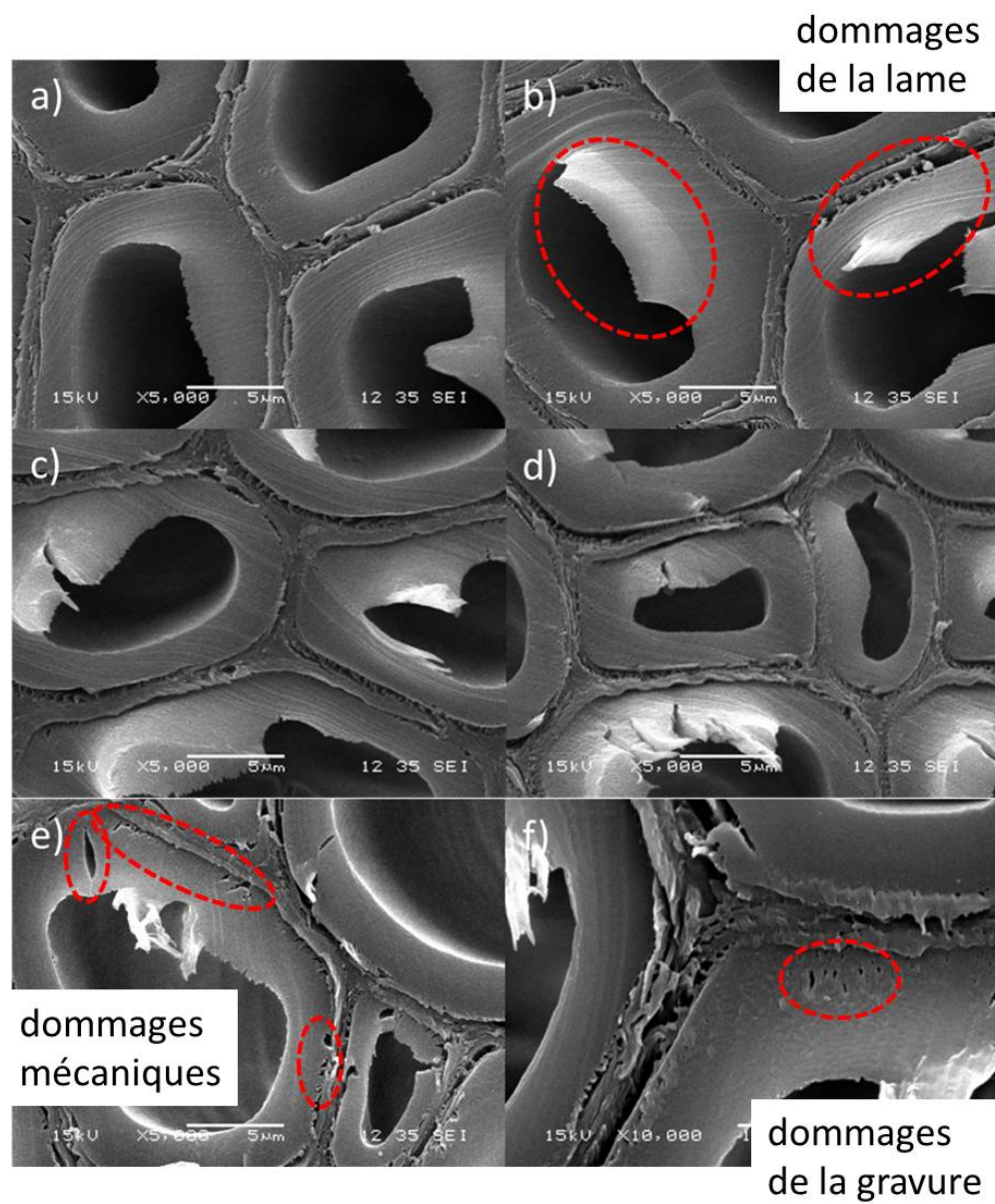


Figure 3.24 : Coupe transversale des cellules microtomées de bois a)-b) non traitées c)-d) traitées dans la DBD de N_2 - O_2 et e)-f) traitées dans la DBD de N_2 après 40 min.

DBD de N_2 et N_2-O_2 . Sur toutes les cellules (y compris celles non traitées), on peut voir des déchirures alignées selon un même plan, vers l'intérieur de la cellule. Celles-ci sont dues à la découpe par la lame du microtome lors de la préparation des échantillons et ne peuvent donc pas être attribuées au traitement par plasma. Pour les échantillons traités dans la DBD de N_2 (figure 3.24e et f), on peut observer deux types de modifications : de larges déchirures se situant dans la paroi primaire ou à l'interface entre celle-ci et la lamelle moyenne (figure 3.24e) et de plus petits orifices criblant l'intérieur même de la paroi cellulaire (figure 3.24f). Étant donnée la longue durée du temps de traitement requise pour voir apparaître ces changements, il est peu probable que les déchirures les plus larges soient dues au plasma. Si c'était le cas, on devrait plutôt voir une dégradation plus graduelle de la paroi cellulaire [55]. Ces dégâts doivent alors être attribués à des dommages mécaniques lors de la manipulation des échantillons plutôt qu'au traitement par la DBD. Néanmoins, puisque ces dégâts ne sont pas observés sur des échantillons non traités, cela suppose que le traitement dans la DBD de N_2 a pour effet de fragiliser la structure du matériau, la rendant ainsi plus vulnérable aux bris mécaniques. Rappelons que la lignine se concentre surtout dans la paroi primaire et dans la lamelle moyenne (voir section 1.1), de sorte que les dommages observés corroborent la délignification observée par XPS et par FTIR (article de la section 3.1).

Le criblage à l'intérieur de la paroi cellulaire, tel qu'observé sur la figure 3.24f, peut plus difficilement être attribué à des dommages mécaniques. Ils sont de nature très similaires à ceux observés par [55] (voir figure 1.28), qui les attribuent à la gravure par le plasma, ce qui corrobore l'hypothèse de gravure par O et O_3 proposée dans l'article 1. Mentionnons toutefois que les temps de traitement requis pour observer la gravure dans nos conditions sont largement supérieurs à ceux relevés au sein de la littérature [55], ce qu'on peut attribuer à un traitement moins intense et moins dommageable dans notre configuration de post-décharge en flux, du moins à l'échelle dimensionnelle de nos observations.

Pour les échantillons traités dans la DBD de N_2-O_2 (figure 3.24c et d), la paroi cellulaire reste intacte après le traitement et on n'observe aucun dommage s'apparentant à la gravure. Par contre, sur les échantillons traités, on peut voir un espacement légèrement

plus marqué entre la paroi cellulaire et la lamelle moyenne, ce qui est dû à un rétrécissement des cellules. De plus, nous avons observé que les échantillons avaient tendance à se décoller de la bande adhésive sur laquelle ils étaient posés durant le traitement dans la DBD de N_2-O_2 .

Lorsque des échantillons de bois sont soumis à un traitement thermique sous autoclave, les effets sur la structure anatomique dépendent fortement de l'essence du bois traité et des conditions du traitement [17]. À des températures entre 120 et 200 °C, on aperçoit des fissures entre les couches S_1 et S_2 [116] et à l'intérieur de la lamelle moyenne [116, 117]. De telles modifications n'ont pas été observées sous l'effet du traitement à la DBD. Ceci peut s'expliquer, d'une part, par les températures plus faibles maintenues dans la décharge et, d'autre part, par une moins grande vulnérabilité à ce type de craquements et de fissures que possèdent les bois de feuillus comme l'érable à sucre par rapport aux bois de résineux [117]. De plus, certains auteurs ont souligné un amincissement des fibres de cellulose observées au MEB après pyrolyse [89], mais un rétrécissement des cellules microtomées tel que nous observons n'a pas été rapporté après un traitement thermique. Par contre, d'autres observations faites suite à un traitement thermique du bois permettent de relier nos analyses de MEB à ce type de traitement.

Un des effets les plus importants du traitement thermique du bois est la diminution de la teneur en humidité du substrat, qui peut mener à une contraction du volume de celui-ci [16, 17, 116]. Lorsque les fibres du bois absorbent l'eau, celle-ci est d'abord stockée dans la paroi cellulaire avant de remplir la cavité cellulaire [16]. L'eau stockée dans la paroi reste liée à celle-ci par les groupes hydroxyles libres des hémicelluloses. Tant que la teneur en humidité se situe au-dessus du point de saturation de la paroi, les dimensions de la fibre restent stables. Par contre, en passant sous le point de saturation, les fibres se contractent. Lors du traitement thermique, on observe une perte de l'eau liée, qu'on attribue à la perte de fonctions hydroxyles des hémicelluloses [17]. Tel que vu dans l'article 2, les analyses de FTIR et de XPS de surfaces traitées par plasma soutiennent l'hypothèse d'hydrolyse des hémicelluloses. Ainsi, on peut attribuer le rétrécissement des cellules observé au MEB à la perte d'eau liée au sein de la paroi. Cette perte d'eau pourrait en outre expliquer le manque d'adhésion entre la couche microtomée et le ruban

adhésif observée.

3.3.2 Influence du type d'essence du bois traité

Dans les sections 3.1 et 3.2, les traitements de surfaces de bois étaient effectués sur un bois de feuillu, soit l'érable à sucre (*Acer Saccharum*). Rappelons, comme nous l'avons mentionné dans la section 1.1, qu'il existe des différences importantes entre les bois de feuillus et les bois de résineux quant à leur anatomie et à leur composition chimique. Il est donc légitime de se demander si le traitement par plasma a le même effet sur les deux types de bois. Nous présentons ici des mesures d'angles de contact à la suite de traitements par la DBD sur des surfaces d'un bois de résineux, soit l'épinette noire (*Picea Mariana*). Ces mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles des travaux précédents sur l'érable à sucre avec une préparation des échantillons identique à celle décrite dans le chapitre 2.

La figure 3.25 montre l'évolution temporelle de l'angle de contact avec l'eau des surfaces d'épinette noire après le traitement dans la post-décharge de la DBD. D'emblée, pour un échantillon sablé et non traité, on peut voir des différences importantes quant au comportement hygroscopique des échantillons d'épinette noire et d'érable à sucre. Sur la figure 3.25, on constate que la surface d'épinette noire est naturellement plus hydrophobe, comme en témoigne l'angle de contact initial plus élevé et le temps d'absorption de la goutte plus long que celui des échantillons d'érable à sucre (voir figure 3.15 à titre de comparaison). Alors que l'absorption de la goutte par les échantillons d'érable à sucre se déroule sur un échelle de quelques secondes seulement, dans le cas des échantillons d'épinette noire, la goutte n'est totalement absorbée qu'après plusieurs dizaines de minutes (non montré sur la figure 3.25). Il est généralement admis que ce comportement plus hydrophobe que possèdent les surfaces de bois de résineux est dû à une mouillabilité de surface dominée par les extractibles du bois [118–120]. À cause de la plus grande porosité du bois de résineux par rapport à celle du bois de feuillus, la migration des extractibles en volume est favorisée, ce qui augmente de façon considérable leur concentration à la surface [119–121]. Étant donné que l'épinette noire possède plus d'espèces extractibles hydrophobes que d'espèces hydrophiles [116], ces dernières

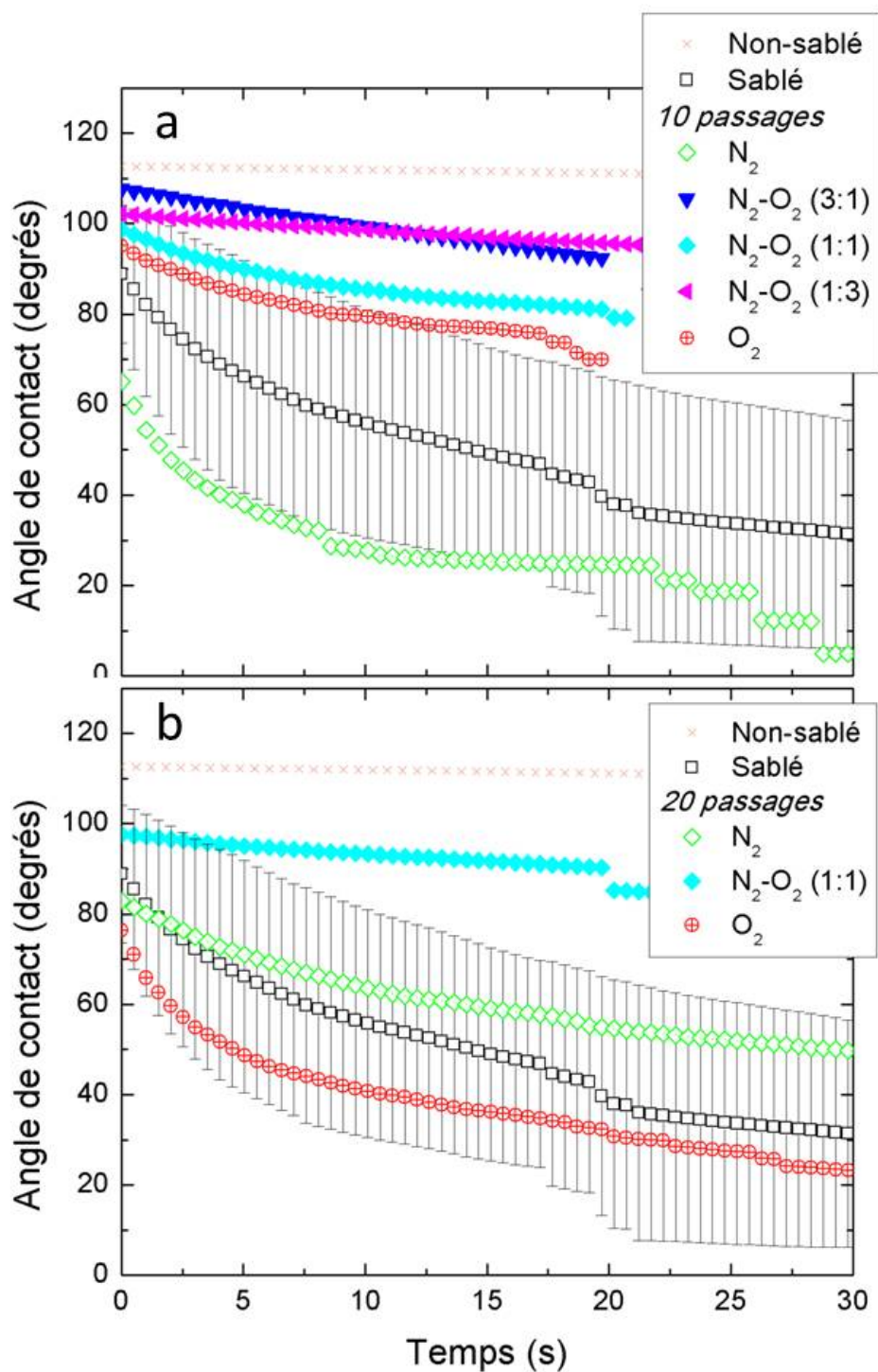


Figure 3.25 : Évolution de l'angle de contact avec l'eau pour des échantillons d'épinette noire traités dans la DBD dans différents mélanges gazeux après a) 10 passages et b) 20 passages.

peuvent affecter directement l'angle de contact par leur caractère hydrophobe ou nuire à l'absorption de la goutte par un blocage des pores entre les cellules [120]. Une autre différence notable quant aux angles de contact des échantillons d'épinette noire non traités est la plus grande incertitude sur la mesure de l'angle de contact. Sur la figure 3.25, on observe un domaine d'incertitude d'environ 25° alors qu'il est plutôt de 10° pour l'érable à sucre (voir figures 3.3, 3.11, 3.12 et 3.15). Ceci s'explique par une distribution statistique des angles de contact des dix gouttes plus étalée, ce qui est attribué à une plus grande hétérogénéité de la surface d'épinette noire.

Pour des échantillons traités dans la DBD de N_2 ou d' O_2 , la figure 3.25 montre que les mesures d'angle de contact après le traitement sont incluses à l'intérieur du domaine d'incertitude des angles de contact des échantillons non traités, et ce à la fois pour 10 et 20 passages de l'échantillon sous la DBD, de sorte qu'il est impossible de conclure à une modification significative de l'angle de contact. Rappelons que pour les échantillons d'érable à sucre, une surface plus hydrophile était observée après le traitement dans N_2 , ce qui était dû à la gravure par l'ozone formée en post-décharge par le rayonnement UV du plasma. Aucun changement n'avait lieu après un traitement dans O_2 .

La figure 3.26 illustre l'effet d'un traitement avec le générateur d'ozone sur les angles de contact de la surface d'épinette noire. On peut noter une surface plus hydrophile similaire à celle que nous avons observée lorsque des échantillons d'érable à sucre étaient traités dans les mêmes conditions (voir figure 3.12). L'hydrophilisation des surfaces d'épinette noire suite à leur passage dans le générateur d'ozone peut sembler contradictoire avec l'absence de modifications suite à leur interaction avec l'ozone généré dans la DBD de N_2 . Néanmoins, rappelons que lors du traitement d'échantillons d'érable à sucre dans la DBD de N_2 , un seuil minimal d'exposition à l'ozone était nécessaire avant de voir apparaître une hydrophilisation de la surface (voir figure 3.3). Étant donné l'importante concentration d'extractibles à la surface de l'épinette noire nuisant à l'hydrophilisation, il est légitime de penser que la dose minimale d'ozone requise pour l'hydrophilisation est beaucoup plus grande, de sorte qu'elle n'est atteinte que dans des conditions où la concentration d'ozone et/ou le temps de traitement sont beaucoup plus élevés, tel que dans le générateur d'ozone (contenant 4000 ppm d' O_3).

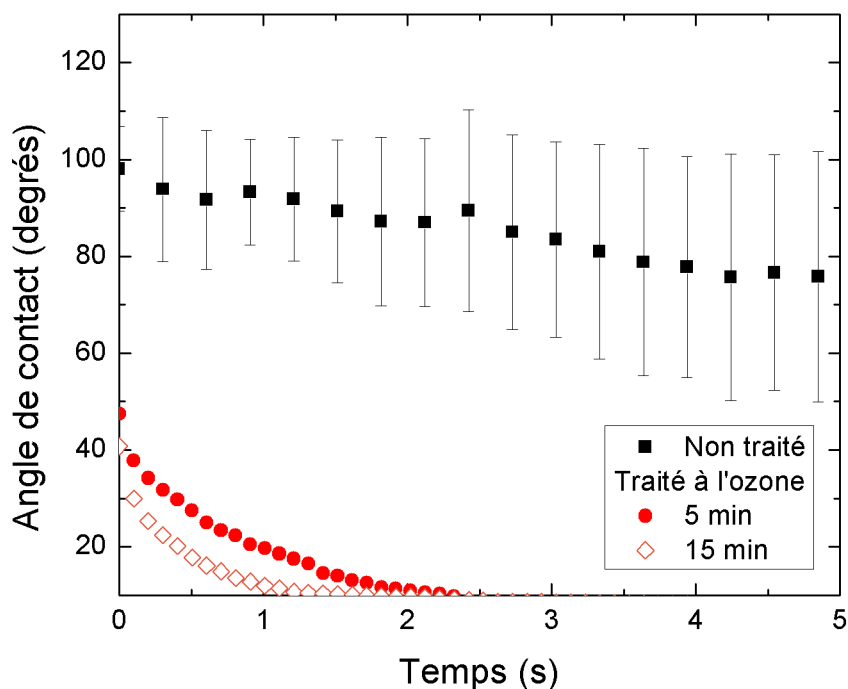


Figure 3.26 : Évolution de l'angle de contact avec l'eau après un traitement à l'ozone pour 5 et 15 minutes.

Pour des échantillons traités dans la DBD de N_2-O_2 , la figure 3.25 dénote une augmentation de l'hydrophobicité similaire à celle observée précédemment pour les échantillons d'érable à sucre (voir figure 3.15). Sur la figure 3.27, on peut voir une diminution du taux d'absorption en volume de la goutte par le substrat et aussi une diminution de l'étalement de la goutte, montrant que le traitement a à la fois des effets volumétriques et en surface.

Suite à ces résultats, Hardy et al. ont tenté de déterminer plus précisément le rôle des extractibles sur les modifications de surface observées sur l'épINETTE noire en utilisant la même source de plasma [102]. Pour ce faire, ils ont exposé au plasma des échantillons dont les composants de faible masse moléculaire avaient préalablement été enlevés par des méthodes d'extraction à l'aide de différents solvants (éthanol, chlorure de méthylène). Pour des surfaces extraites avec les deux solvants puis traitées dans la DBD, ils ont

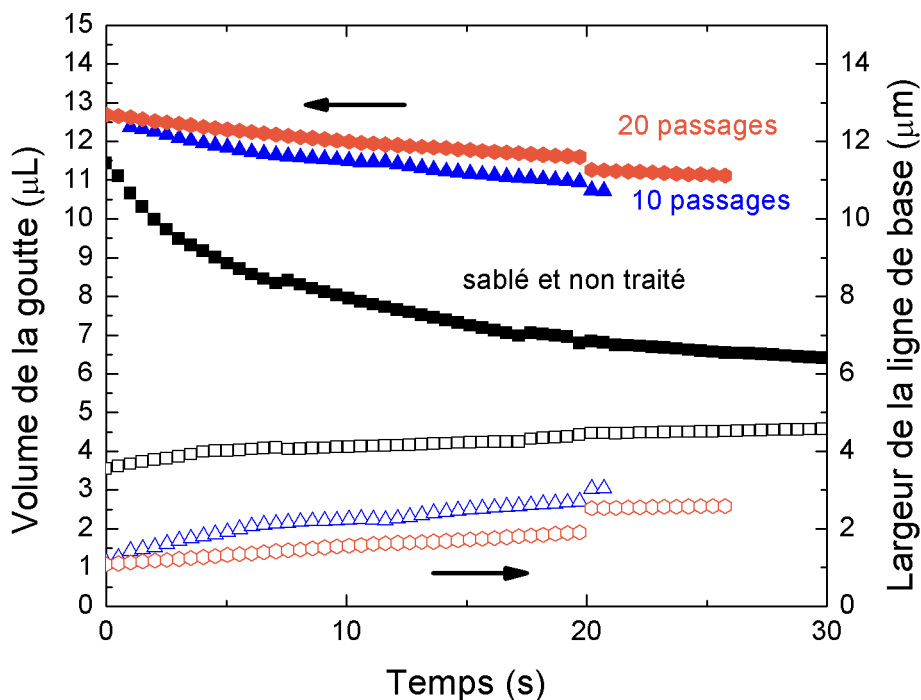


Figure 3.27 : Volume de la goutte déposée (μL) et largeur de la ligne de base (μm) après un traitement d'échantillons d'épinette noire dans la post-décharge de $\text{N}_2\text{-O}_2$ (1 :1).

observé une augmentation beaucoup plus faible de l'angle de contact menant à une surface seulement légèrement plus hydrophobe. Les auteurs en concluent que la formation de surfaces plus hydrophobes après le traitement par plasma de surfaces non extraites doit être attribuée en majeure partie par un mouvement des extractibles du volume à la surface favorisé par les hautes températures telles qu'on retrouve dans la DBD de $\text{N}_2\text{-O}_2$ [102]. De plus, une analyse FTIR des surfaces extraites et traitées montre une augmentation des fonctions carbonyles et carboxyles similaire à celle que nous avons observée pour les échantillons d'érable à sucre (voir figure 3.19), corroborant aussi l'hypothèse de déacétylation des hémicelluloses que nous avons présentée dans l'article 2.

Bien qu'il est probable que l'apparition de surfaces d'épinette noire plus hydrophobes après un traitement de la DBD dans $\text{N}_2\text{-O}_2$ puisse être attribuée à la présence d'extractibles ayant migré à la surface, il est loin d'être certain que le même raisonne-

ment puisse s'appliquer aux échantillons d'érable à sucre traités dans les mêmes conditions. D'une part, l'érable à sucre possède une plus grande concentration d'extractibles hydrophiles que l'épinette noire [122] et, d'autre part, la mobilité des extractibles de l'érable à sucre est limitée par la structure moins poreuse de ce type de bois [120]. En outre, les mesures d'angles de contact avec le diiodométhane (figure 3.16) ainsi que les mesures de spectroscopie infrarouge (figure 3.19) des échantillons traités montraient des surfaces très différentes des surfaces non sablées riches en extractibles.

CHAPITRE 4

TRANSITION DE LA DÉCHARGE HOMOGENÈE DANS N₂ À LA DÉCHARGE FILAMENTAIRE DANS N₂-O₂

Nous présentons ici les résultats complémentaires de caractérisation de la DBD dans les gaz N₂ et N₂-O₂. Dans le chapitre précédent, nous avons mis l'accent sur la DBD de N₂ ou de N₂-O₂ à de hautes concentrations d'O₂ ($\geq 25\%$). Dans ce chapitre, nous allons porter une attention particulière sur la transition entre la décharge de Townsend (décharge homogène) dans N₂ et la décharge filamentaire dans N₂-O₂ ayant lieu à de faibles pourcentages d'O₂ ($\sim 0,1\%$). Nous allons aussi approfondir les diagnostics spectroscopiques en discutant des mécanismes de gain et de perte des états excités afin de calculer les densités et températures de certaines des espèces du plasma.

4.1 Caractéristiques électriques

Dans le deuxième article, nous avons montré qu'il y avait une augmentation importante de la puissance dissipée lorsqu'on passe de la DBD homogène dans N₂ à la DBD filamentaire dans N₂-O₂. La figure 4.1 montre la puissance dissipée dans la décharge en fonction de la concentration d'O₂ injectée dans le plasma de N₂. Pour pouvoir observer la DBD de N₂ (0% O₂ injecté) sur un graphique à échelle logarithmique, nous avons fait correspondre le point à 0,01% d'O₂ à celle-ci, bien qu'aucune quantité d'O₂ soit injectée en amont (l'oxygène peut néanmoins se retrouver dans la décharge sous forme d'impuretés). Aussi, pour décrire la décharge à de faibles concentration d'O₂, deux séries de mesures ont été effectuées. L'une des deux correspond à une injection d'O₂ croissante, à partir de la DBD de N₂, tandis que l'autre correspond à une injection décroissante à partir de N₂-2%O₂ afin d'examiner s'il y a hystérésis de fonctionnement.

D'abord, sur la figure 4.1, on peut observer trois régimes d'opération de la décharge. Le régime homogène correspond à la décharge de Townsend dans N₂, telle que décrite dans la section 1.2.3 et dans l'article 1, alors que la décharge en régime filamentaire a

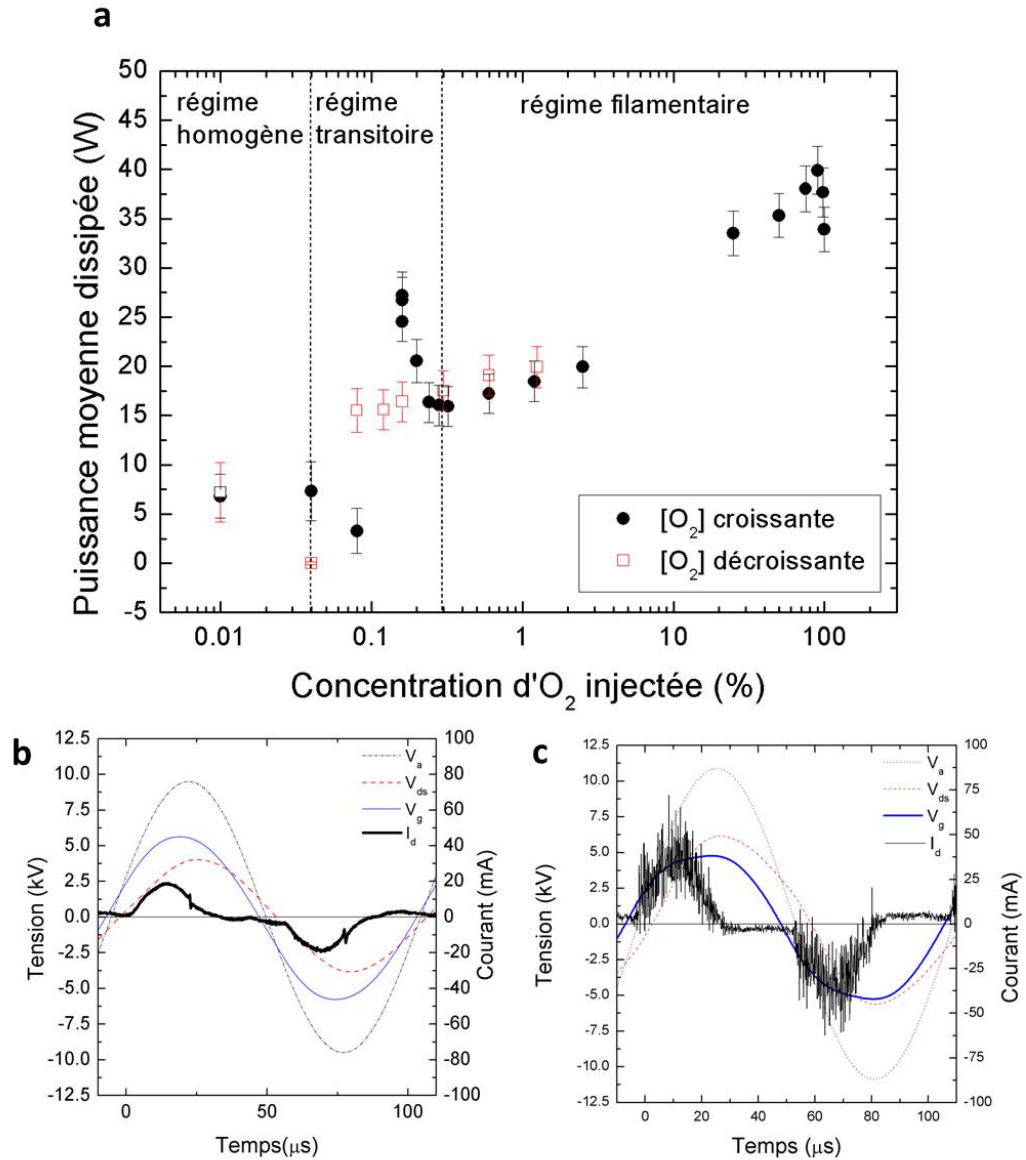


Figure 4.1 : a) Puissance moyenne dissipée dans des plasmas de N₂-O₂. La courbe présente une hystérésis lorsque qu'on compare une concentration d'O₂ croissante (●) ou décroissante (□). Caractéristiques électriques de la décharge (voir section 2.2.1) dans une DBD b) de N₂ et c) N₂-O₂.

été décrite dans la section 1.2.2 ainsi que dans l'article 2. À des concentrations entre 0,04 et 0,3 % d'O₂, on observe un régime transitoire. Ce régime se caractérise surtout par une grande instabilité de la décharge, c'est-à-dire une difficulté de maintenir la décharge de manière autonome. Par conséquent, les propriétés de la décharge peuvent être instables selon le temps et celle-ci présente des puissances dissipées différentes selon l'augmentation ou la diminution de la concentration en O₂.

À de hautes concentrations d'O₂, la puissance dissipée est plus élevée et atteint un maximum de 39,9 W à 90% O₂ avant de diminuer légèrement à des concentrations d'O₂ plus élevées. À la fois dans le cas d'une concentration croissante ou décroissante d'O₂, on peut voir que la puissance dissipée diminue avant d'augmenter drastiquement lors de la transition du régime homogène au régime filamentaire (à 0,12 % pour [O₂] croissant et à 0,04 % pour [O₂] décroissant). Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature et est attribué à l'augmentation des pertes de métastables N₂(A³Σ_u⁺) dues à une désexcitation collisionnelle plus efficace avec O₂ qu'avec N₂. Ces métastables, nécessaires à l'obtention d'une décharge homogène, peuvent contribuer à l'ionisation en volume du plasma [11, 58].

4.2 Spectroscopie d'émission optique

Pour avoir plus de détails sur les paramètres de la décharge lors de la transition entre les deux régimes, une analyse spectroscopique détaillée a été effectuée. Tel que décrit précédemment, nous avons déterminé la température vibrationnelle à partir du second système positif de N₂ en utilisant la séquence $\Delta v = -3$. La figure 4.2 montre la température vibrationnelle pour différentes concentrations d'O₂. Après une légère diminution, la température augmente d'un plateau (~ 1920 K) à un autre (~ 2080 K) lors de la transition de la décharge homogène à la décharge filamentaire. À hautes concentrations d'O₂ ($>25\%$), la température semble augmenter plus abruptement jusqu'à ~ 3500 K. Notons que le phénomène d'hystérésis (selon qu'on augmente ou diminue la concentration d'O₂) ne s'observe pas pour la température vibrationnelle.

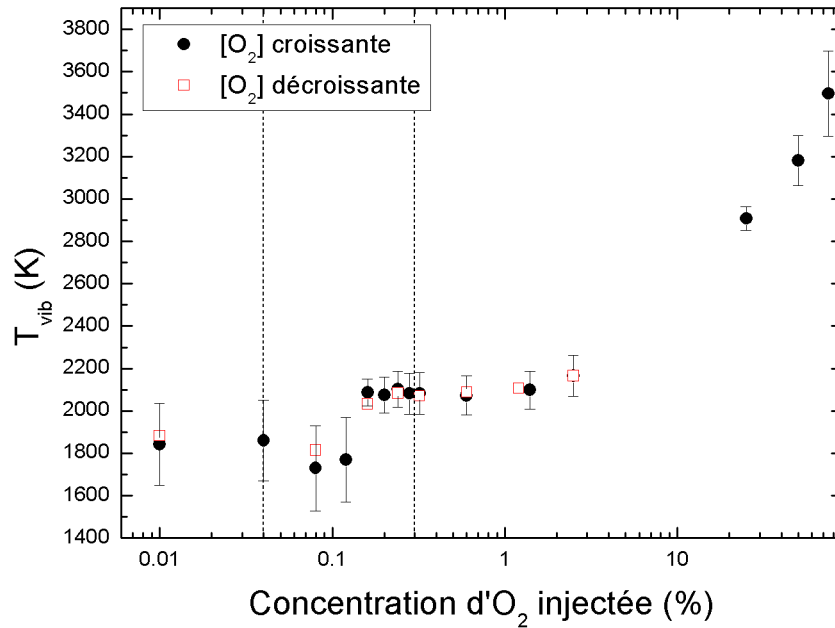


Figure 4.2 : Température vibrationnelle des DBD de N₂-%O₂.

4.2.1 Détermination de T_e et de n_e

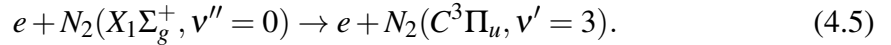
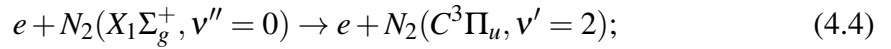
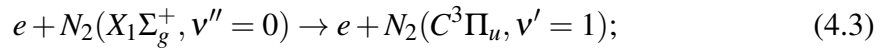
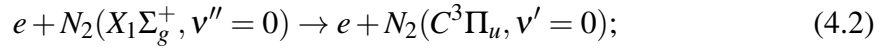
Pour les plasmas dans N₂-O₂, nous n'avons pas accès à des modèles collisionnels-radiatifs de sorte qu'il est impossible d'utiliser les températures vibrationnelle et rotationnelle comme paramètres d'entrée d'un modèle pour obtenir les populations des ions, des électrons et des atomes réactifs, ainsi que la température électronique, comme nous l'avons fait dans l'article 1 (section 3.1). Pour analyser le comportement de certaines de ces espèces produites par le plasma, nous avons plutôt effectué une analyse paramétrique de l'évolution de l'intensité de bandes d'émission en considérant les mécanismes de gain et de perte des états excités les plus probables.

L'équation 2.4 montre que l'intensité d'une raie ou d'une bande d'émission est proportionnelle à la densité d'atomes ou de molécules excités. Pour déterminer cette dernière, on a recours à l'équation du bilan des particules (ou équation de continuité) :

$$\frac{dn_i}{dt} = G_i - P_i, \quad (4.1)$$

où $\frac{dn_i}{dt}$ est le taux de variation de l'espèce i tandis que G_i et P_i représentent les mécanismes de gain et de perte de l'espèce i . À l'état stationnaire, $\frac{dn_i}{dt}$ est nul et les gains sont équilibrés par les pertes.

À partir de mesures spectroscopiques résolues dans le temps (ce que nous n'avons pas pu réaliser dans ce travail de thèse), plusieurs auteurs ont montré que l'évolution temporelle de l'intensité des bandes du second système positif de $N_2(C^3\Pi_u - B^3\Pi_g)$ suit complètement l'évolution du courant de décharge [94]. Par conséquent, nous allons supposer que l'état excité est essentiellement peuplé par impact électronique direct sur l'état fondamental :

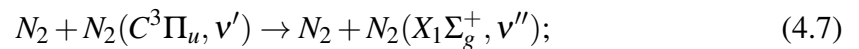


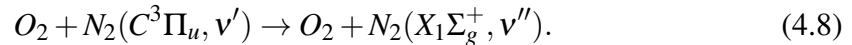
Puis, comme il s'agit d'états radiatifs, ceux-ci se dés excitent en émettant un photon selon :

$$N_2(C^3\Pi_u, v') \rightarrow \frac{hc}{\lambda} + N_2(B^3\Pi_g, v'') \quad (4.6)$$

dont la longueur d'onde de la tête de bande dépend de la différence d'énergie entre l'état supérieur $N_2(C^3\Pi_u, v')$ et l'état inférieur $N_2(B^3\Pi_g, v'')$.

Cependant, compte tenu du très grand nombre de collisions ayant lieu à la pression atmosphérique, il faut aussi considérer les réactions de dés excitation collisionnelle (ou « quenching ») par le gaz ambiant (N_2 et/ou O_2) :





Le tableau 4.I montre les taux de ces deux réactions de désexcitation collisionnelle selon le nombre vibrationnel de l'état supérieur v' , tel que mesuré par [123]. Les incertitudes sur ces taux de réaction sont attribuées par les auteurs à la qualité de leur signal optique. Plusieurs autres auteurs ont mesuré des valeurs similaires à celle du tableau 4.I (voir revue par [124, 125]), mais la quasi-totalité des résultats ont été obtenus pour la bande $v' = 0$ seulement. Les auteurs de la référence [123] sont, à notre connaissance, les seuls à avoir déterminé les taux de désexcitation collisionnelle pour différents niveaux vibrationnels à la fois par N_2 et O_2 .

	$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$	$v' = 3$
Avec N_2	$1,3 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,3$	$4,6 \pm 0,6$	$4,3 \pm 0,6$
Avec O_2	$3,0 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,6$

Tableau 4.I : Taux de réaction de désactivation collisionnelle (quenching) de l'état $N_2(C^3\Pi_u, v')$ par N_2 ($10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) et par O_2 ($10^{-10} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) [123].

Ainsi, à l'état stationnaire, dans le contexte du modèle collisionnel-radiatif donné par les équations 4.1 à 4.8, on peut montrer que l'intensité de l'émission optique de la tête d'une bande du second système positif de N_2 est donnée par :

$$I(N_2(C^3\Pi_u, v' \rightarrow B^3\Pi_g, v'')) \propto \frac{hc}{\lambda} Q_{N_2(C, v')} k_e(T_e) n_e [N_2], \quad (4.9)$$

où k_e est le taux des réactions d'excitation par impact électronique (éq. 4.2 à 4.5, fonction de T_e), n_e est la densité d'électrons et $[N_2]$ est la concentration d'azote dans l'état fondamental. Le facteur $Q_{N_2(C, v')}$ correspond à l'efficacité optique et est donné par :

$$Q_{N_2(C, v')} = \frac{A_{v'v''}}{\sum_{v''} A_{v'v''} + k_{q_{v'}}^{N_2} [N_2] + k_{q_{v'}}^{O_2} [O_2]}, \quad (4.10)$$

où $A_{v'v''}$ au numérateur est la probabilité d'émission spontanée de l'état v' à l'état v'' (en s^{-1}) associée à la transition étudiée [126]. Au dénominateur, ces probabilités sont sommées sur tous les niveaux vibrationnels du niveau inférieur vers lesquels la molécule peut se désexciter. Les deux autres termes correspondent aux pertes par désexcitation

collisionnelle de l'état radiatif, où $k_{q_{v'}}^{N_2}$ et $k_{q_{v'}}^{O_2}$ représentent les taux de réaction du tableau 4.I pour l'état supérieur v' . À titre d'exemple, pour l'état $v' = 0$, la somme des pertes par radiation nous donne une fréquence de $2,64 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ [126]. En utilisant la loi des gaz parfaits, à une pression de 1 atm et à une température de 350 K, on obtient une densité de gaz de $2,10 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Si la décharge contient seulement de l'azote, ceci donne une fréquence de quenching de $2,73 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, alors que si elle contient seulement de l'oxygène, la fréquence de désexcitation par collision est de $6,30 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. On constate que dans ces conditions, les pertes par désexcitation collisionnelle dominent largement les pertes radiatives, de sorte que $Q_{N_2(C,v')} \ll 1$.

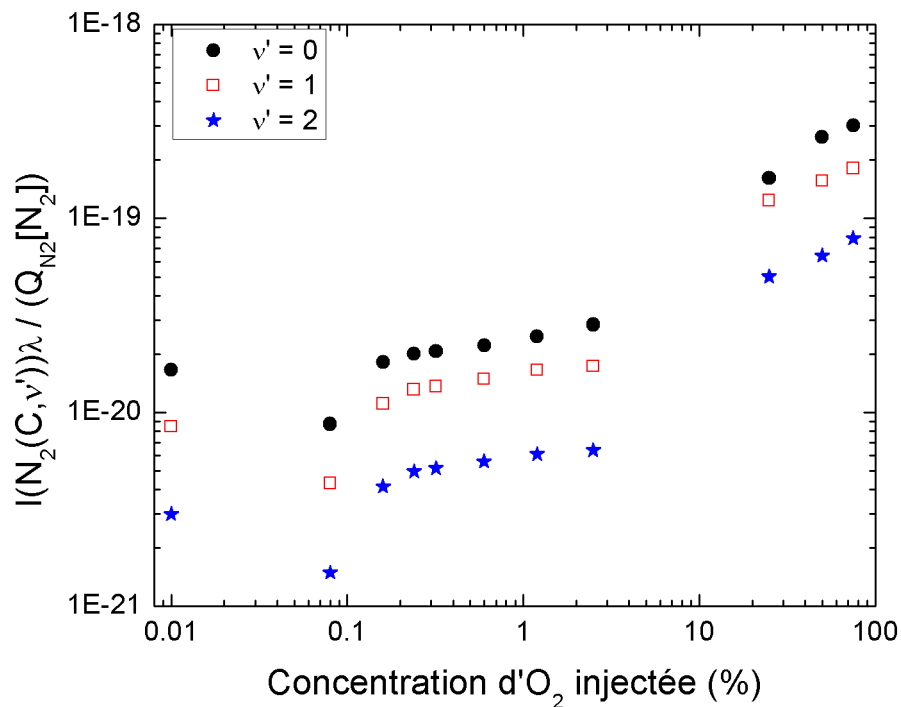


Figure 4.3 : Intensité normalisée des bandes à 337 nm (●), 354 nm (□) et 371 nm (★) dans des DBD de N₂-O₂.

La figure 4.3 montre l'intensité de bandes du second système positif à 337 nm ($v' = 0 \rightarrow v'' = 0$), 354 nm ($v' = 1 \rightarrow v'' = 2$) et 371 nm ($v' = 2 \rightarrow v'' = 4$). Ces trois bandes ont été choisies parce qu'elles représentent trois nombres vibrationnels dif-

férents pour l'état initial de la transition. Elles sont normalisées à la constante $Q_{N_2(C,v)}$, à la concentration de N_2 dans le réacteur et à la longueur d'onde, de sorte que les points sur la figure 4.3 sont proportionnels au produit $k_e(T_e)n_e$, tel que le montre l'équation 4.9. Sur la figure 4.3, on peut voir une augmentation de l'intensité normalisée au fur et à mesure qu'on ajoute l' O_2 dans la décharge. Par exemple, de la DBD de N_2 à la DBD contenant 75% d' O_2 , on voit une augmentation d'environ un facteur 20, qui est la même pour chaque niveau vibrationnel. Cette augmentation peut a priori être associée à une augmentation de la température électronique, de la densité des électrons, ou des deux. En supposant que la densité électronique est proportionnelle au courant de décharge (courant efficace), on pourrait obtenir la variation de k_e en divisant les valeurs portées en ordonnée sur la figure 4.3 par le courant. Cependant, cette opération est hasardeuse pour le cas d'une DBD en régime filamentaire. En effet, la décharge étant sous forme de filaments, elle ne remplit pas tout l'espace entre les électrodes, ce qui peut mener à une sous-estimation de la densité d'électrons. Ceci pose problème particulièrement si on souhaite décrire la transition d'une décharge diffuse vers une décharge filamentaire. Donc, à partir de la figure 4.3, il est impossible de conclure si l'augmentation est due à une hausse de T_e , de n_e ou des deux.

Dans le but d'obtenir un portrait du comportement de T_e en fonction de la concentration d' O_2 dans N_2 - O_2 , une étude plus approfondie de l'intensité des bandes du second système positif de N_2 a été résolue. À partir de l'équation 4.9, on peut écrire le rapport entre l'intensité de deux bandes comme :

$$\frac{I(N_2(C, v = i))}{I(N_2(C, v = j))} = \frac{Q_{N_2(C,i)} \lambda_j k_{ei}}{Q_{N_2(C,j)} \lambda_i k_{ej}} (T_e), \quad (4.11)$$

ce qui s'écrit aussi sous la forme :

$$\frac{k_{ej}}{k_{ei}} (T_e) = \frac{Q_{N_2(C,i)} \lambda_j I(N_2(C, j))}{Q_{N_2(C,j)} \lambda_i I(N_2(C, i))}. \quad (4.12)$$

L'équation 4.12 ne dépend plus de n_e , mais seulement de T_e via le rapport des taux de réaction (en supposant une fonction de distribution en énergie des électrons maxwellienne). À partir des rapports d'intensité de bandes à différents niveaux vibratio-

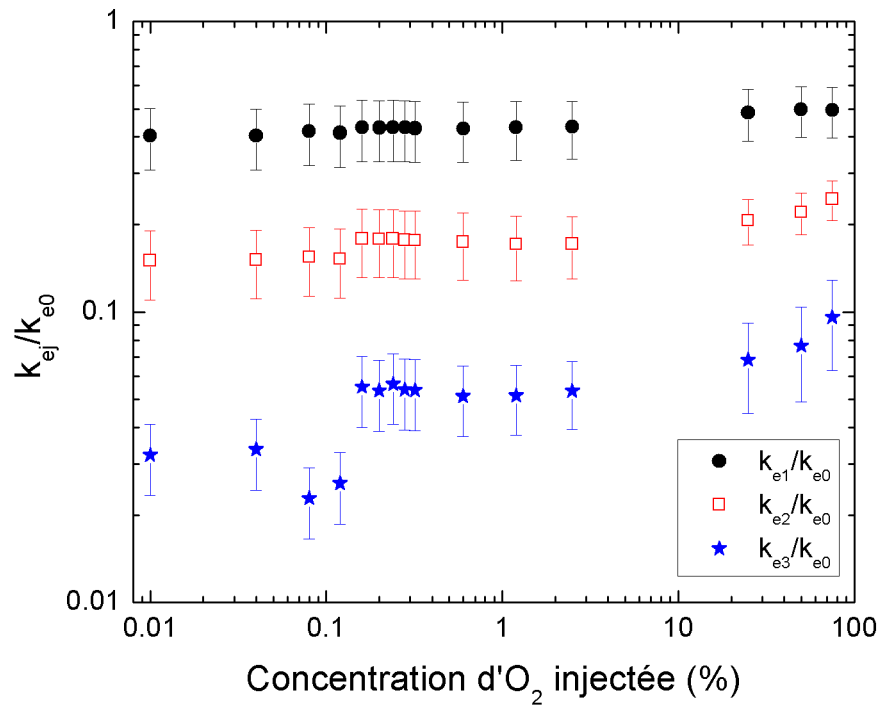


Figure 4.4 : Rapports des taux de réaction d'excitation dans des DBD de N₂-O₂.

nels, on peut alors obtenir le rapport des coefficients d'excitation des réactions 4.2-4.5. La figure 4.4 montre le rapport des taux d'excitation des états vibrationnels excités N₂(C³Π_u, v' = j = 1, 2, 3) sur l'état vibrationnel fondamental N₂(C³Π_u, v' = i = 0) en fonction de la concentration d'O₂. Ces rapports ont été obtenus à partir de l'intensité des têtes de bande de la séquence Δv = -3, entre 389 et 406 nm (voir figure 10 de l'article 1). On y voit une augmentation du rapport k_{ej}/k_{e0} , d'abord lors du passage de la décharge homogène à la décharge filamentaire (~ 0,1% O₂), mais aussi à des concentrations d'O₂ élevées (>25%) et ce, pour chaque nombre vibrationnel. Comme les niveaux émetteurs j de l'état (C³Π_u, v' = j) sont plus élevés dans le diagramme d'énergie que le niveau fondamental (C³Π_u, v' = 0), le rapport k_{ej}/k_{e0} est une fonction croissante de la température des électrons (voir figure 4.5). Ainsi, cette augmentation du rapport peut être seulement due à une augmentation de la température électronique. Notons que les

barres d'erreur affichées sur la figure 4.4 sont dues à la propagation des incertitudes sur les taux de quenching (voir tableau 4.I).

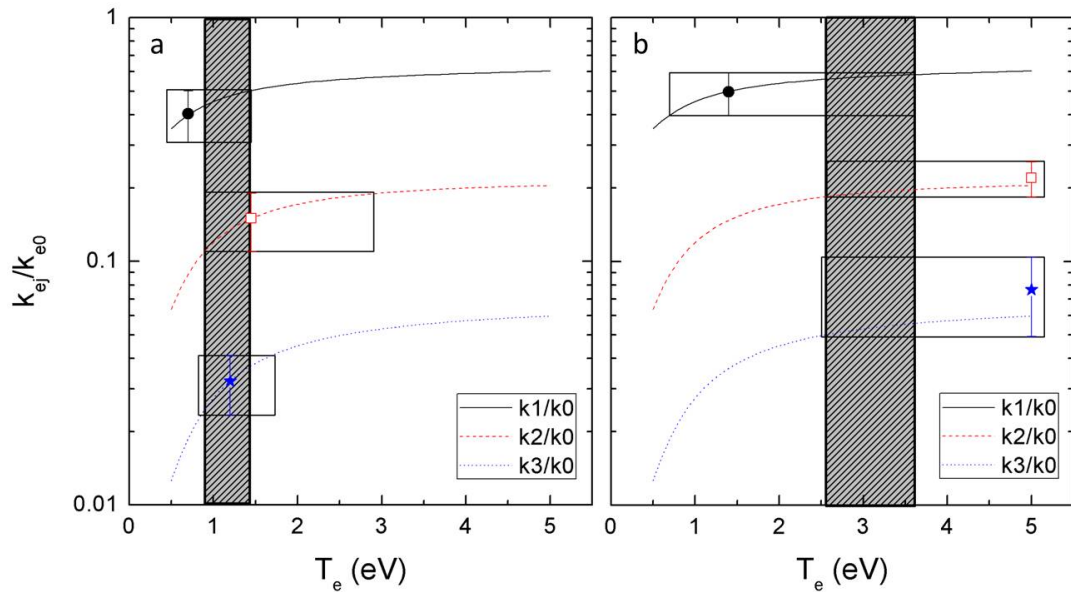


Figure 4.5 : Comparaison des rapports des taux de réaction d'excitation expérimentaux (points) et théoriques (courbes) dans une DBD de a) N_2 et b) N_2 -(50%) O_2 . La zone hachurée représente l'intervalle en température commun aux trois rapports expérimentaux, compte tenu de l'incertitude calculée.

Afin de déterminer la température électronique à partir des données de la figure 4.4, les rapports de taux k_{ej}/k_{e0} obtenus des mesures spectroscopiques ont été comparés aux rapports calculés à partir des sections efficaces des réactions 4.2 à 4.5 (voir [127]) en supposant une fonction de distribution en énergie des électrons maxwellienne caractérisée par une température T_e . La figure 4.5 montre les rapports expérimentaux dans la DBD de N_2 et N_2 -(50%) O_2 qui ont été disposés sur la courbe théorique à la valeur de T_e correspondante. À la figure 4.5, les rectangles délimitent les intervalles de valeurs de T_e permettant de rejoindre les courbes théoriques compte tenu du domaine d'incertitude sur les mesures de k_{ej}/k_{e0} . En admettant que seul l'intervalle recoupant les domaines d'incertitude des trois rapports possède un sens physique, on en déduit alors la valeur de T_e ainsi que son incertitude pour cette condition opératoire (zone hachurée à la figure 4.5). Pour la DBD de N_2 , on estime alors une température des électrons de $1,2 \pm 0,3$

eV, ce qui est conforme à ce que nous avons trouvé avec le modèle collisionnel-radiatif couplé à la résolution de l'équation de Boltzmann (voir article 1).

Dans le cas de la DBD de N_2 -(50%) O_2 , la figure 4.5 montre que les points expérimentaux pour les différents états vibrationnels correspondent à des températures très différentes. Ceci peut s'expliquer par le comportement des courbes théoriques avec la température. À faible T_e , le rapport k_{ej}/k_{e0} varie beaucoup avec T_e . Par contre, à température élevée, ce rapport ne varie presque plus. Par conséquent, puisque les marges d'erreur possibles sur le rapport expérimental demeurent constantes, les domaines d'incertitude sur la détermination de T_e sont plus larges à haute température qu'à faible température.

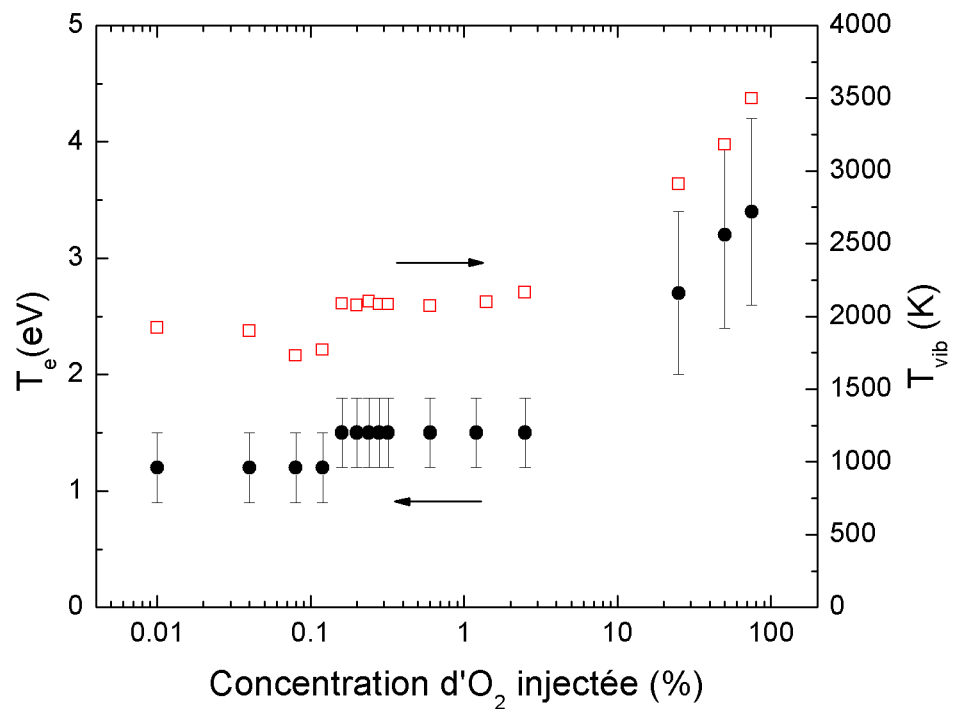


Figure 4.6 : Température électronique et température vibrationnelle dans des DBD de N_2 - O_2 .

La figure 4.6 montre la température électronique, telle que déterminée par la méthode graphique, en fonction de la concentration d' O_2 . À titre de comparaison, les mesures de

températures vibrationnelles de la figure 4.2 y sont aussi illustrées. On peut voir que T_e varie de façon similaire à la température vibrationnelle. Plus particulièrement, on note que le rapport de la température vibrationnelle sur la température des électrons est d'environ 0,1 sur toute la plage de conditions opératoires étudiées. Ce rapport étant inférieur à 1, on en conclut que l'équilibre électron-vibration n'est que partiellement satisfait [58].

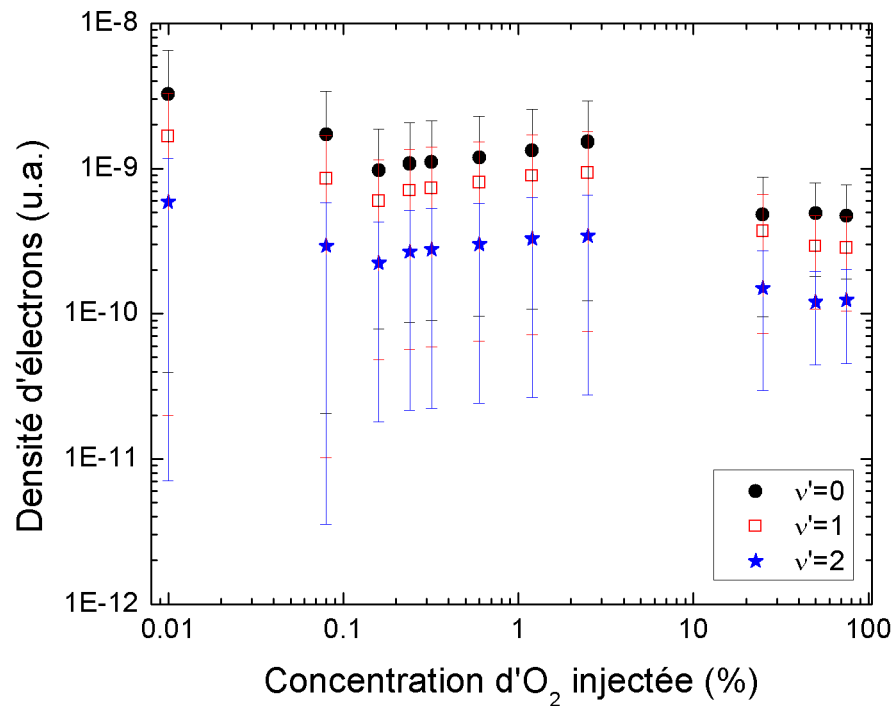


Figure 4.7 : Densité d'électrons (en unités relatives) dans la DBD.

En couplant les mesures expérimentales d'intensité des bandes d'émission normalisée présentées à la figure 4.3 aux mesures de la température des électrons illustrées à la figure 4.6, nous avons estimé la densité d'électrons (en unités relatives) à partir de l'équation 4.9. Les résultats sont présentés à la figure 4.7 pour les bandes situées à 337 nm, 354 nm et 371 nm. Sur la gamme de conditions opératoires étudiées, on note que la densité d'électrons est quasi-constante, du moins dans les marges d'incertitude des valeurs expérimentales.

Dans les décharges homogènes d'azote, plusieurs auteurs ont indiqué que les densités électroniques sont de l'ordre de 10^8 cm^{-3} [11], ce qui est cohérent avec nos analyses décrites dans l'article 1. En régime filamentaire, il est généralement admis que les valeurs de densités et de températures dans le filament sont largement supérieures à celles du régime homogène, ce qui, a priori, semble incohérent avec les données de la figure 4.7. Néanmoins, il est important de rappeler que les filaments sont caractérisés par de forts courants sur quelques dizaines de nanosecondes comme le montre les courbes courant-tension de la figure 4.1. Ainsi, comme nos mesures spectroscopiques sont intégrées sur plusieurs cycles de décharges, elles ne suivent pas ces variations «quasi-instantanées», mais plutôt leur valeur moyenne. On en conclut alors que même si les valeurs de n_e peuvent être très grandes dans les filaments, les valeurs moyennes sont comparables sur toute la plage de concentrations d'oxygène dans le plasma d'azote.

4.2.2 Détermination de la densité de métastables $\text{N}_2(\text{A})$ et de NO

Dans l'article 1, nous avons supposé que la génération de O et O_3 dans la post-décharge en flux des DBD dans N_2 ouvert à l'air ambiant est issue de la dissociation de la molécule O_2 par les métastables $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ et les photons UV produits par le système $\text{NO}_\gamma (\text{A}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi_g)$. Dans cette section, nous étudierons plus en détails l'effet de l'ajout d' O_2 sur les densités de métastables et sur l'intensité du rayonnement UV. Dans ce contexte, nous porterons une attention particulière à la population de NO étroitement liée à l'émission optique de NO_γ .

Jusqu'ici, nos analyses de spectroscopie d'émission optique se sont limitées à l'étude du second système positif de N_2 entre 300 et 450 nm. La figure 4.8 montre une bande d'émission du système Herman infrarouge (HIR) associé à la transition $\text{N}_2(\text{C}''^5\Pi_u - \text{A}''^5\Sigma_g^+)$ qu'on peut observer entre 700 et 850 nm, ainsi qu'une bande du système NO_γ qu'on observe entre 200 et 300 nm. En raison d'un décalage important des courbes de potentiel (en fonction de la distance internucléaire) entre l'état supérieur $\text{C}''^5\Pi_u$ et l'état fondamental $\text{X}_1\Sigma_g^+$ de N_2 , l'excitation par impact électronique direct sur l'état fondamental est très peu probable [127]. Par conséquent, ce sont principalement les métastables $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ qui peuplent l'état excité par les collisions d'association [34, 127] :

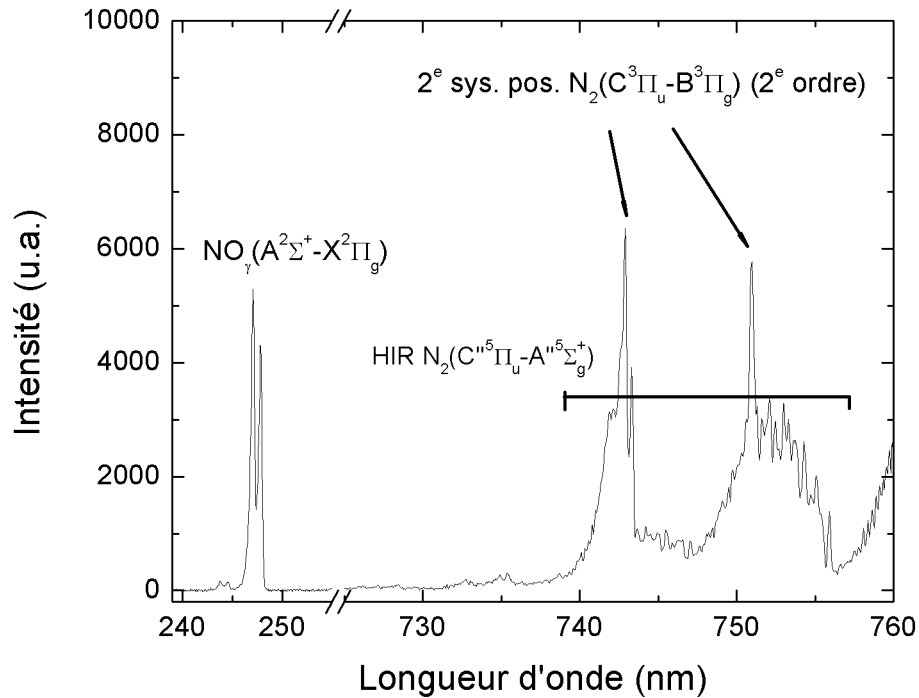
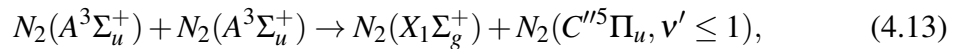
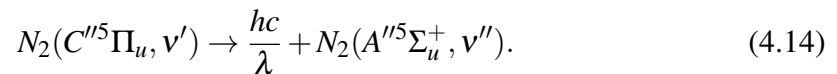


Figure 4.8 : Émission de bandes du système NO_γ et HIR dans une DBD de N₂. Le spectre est convolué avec le deuxième ordre de diffraction des bandes du second système positif de N₂.



ce qui mène par la suite à l'émission d'un photon selon :



Comme pour l'état radiatif $N_2(C^3\Pi_u, v)$ étudié dans la section précédente, l'état $N_2(C''^5\Pi_u, v)$ peut se désexciter par collision plutôt que par radiation. Cependant, les taux de quenching de l'état $N_2(C''^5\Pi_u, v)$ n'ont pas fait l'objet d'une étude poussée comme l'état $N_2(C^3\Pi_u, v)$, ce qui limite notre interprétation des mesures spectroscopiques. Par contre, si les taux de quenching par N₂ et O₂ diffèrent d'un facteur similaire

à ceux de l'état $N_2(C^3\Pi_u, v)$, soit un facteur d'environ 10, pour des concentrations d' O_2 suffisamment faibles, les réactions de désexcitation collisionnelle ne devraient pas affecter l'intensité des bandes. On obtient donc la relation de proportionnalité suivante :

$$I_{HIR} \propto [N_2(A)]^2. \quad (4.15)$$

En prenant la racine carrée de l'intensité du système HIR, on peut voir comment varie la concentration de métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. La figure 4.9 montre cette concentration en fonction de la concentration d' O_2 injectée. Pour avoir une concentration en cm^{-3} , nous avons déterminé la constante de proportionnalité de l'équation 4.15 à partir de la concentration de métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ obtenue par le modèle collisionnel-radiatif dans la DBD de N_2 dans l'article 1 ($7,66 \times 10^{13} cm^{-3}$).

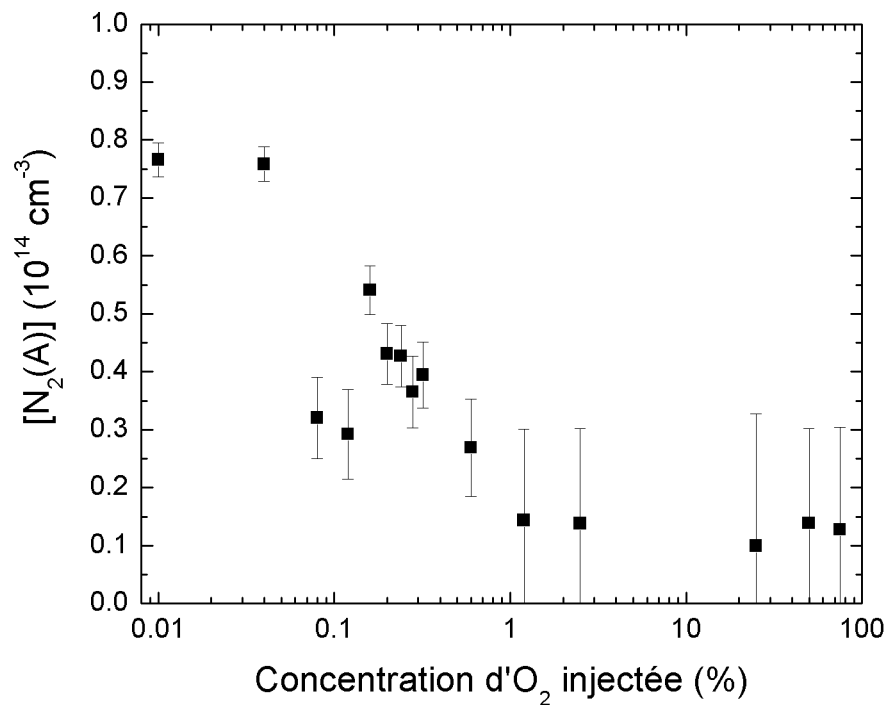


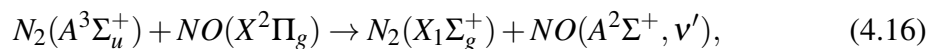
Figure 4.9 : Concentration de métastables dans des DBD de N_2-O_2 .

On peut voir que la concentration de métastables reste constante dans la décharge ho-

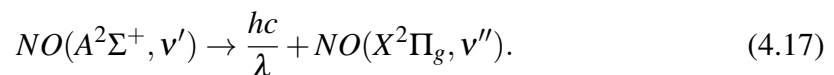
mogène, mais se met à diminuer au début du régime transitoire ($\sim 0,1\%$ d' O_2 dans N_2). Ensuite, la concentration de métastables remonte due à l'augmentation de la puissance dissipée, mais elle ne retourne jamais à sa valeur initiale, contrairement à la puissance dissipée qui dépasse nettement celle de la DBD de N_2 (voir figure 4.1). Cette diminution de la densité de métastables lors de la transition de la DBD de Townsend à la DBD filamentaire a déjà été rapportée dans la littérature [128] et est attribuée à un quenching plus efficace de l'état excité $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ par O_2 que par N_2 [12, 94, 128].

Au-delà de 1% d' O_2 dans N_2-O_2 , il est impossible de détecter l'émission du système HIR, comme en témoigne les barres d'erreur très grandes qui sont dues au rapport signal sur bruit de fond très faible. En se basant sur la figure 4.9, on peut affirmer que, lors du passage de la DBD homogène à la DBD filamentaire, la densité de métastables $N_2(A)$ diminue d'au moins un facteur 3, ce qui correspond très bien aux variations de concentration de métastables mesurées par fluorescence induite par laser (LIF) à des concentrations d' O_2 identiques [128]. Donc, bien qu'il y ait une nette diminution de la concentration de métastables $N_2(A)$ lors de l'ajout d' O_2 dans la décharge, il n'est pas exclus que ceux-ci puissent rester en concentration suffisante afin d'exercer un chauffage local des surfaces de bois, tel qu'il a été proposé dans l'article 2.

Avec la spectroscopie résolue dans le temps, certains auteurs ont observé que l'émission du système NO_γ dans l'UV est retardée par rapport au pic de courant dans une DBD de N_2 [94]. Par conséquent, l'état excité ne peut pas être peuplé par impact électronique direct sur l'état fondamental, mais plutôt par un mécanisme plus lent et à plusieurs étapes. Étant donné l'importante concentration de métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ qu'on retrouve dans les DBD de N_2 , plusieurs ont suggéré que l'état excité $NO(A^2\Sigma^+)$ est peuplé par ceux-ci [12, 94, 129] suivant :



ce qui est suivi par l'émission d'un photon :



Ici aussi, on ne connaît pas les taux de désexcitation collisionnelle de l'état radiatif par N_2 et O_2 , ce qui aura toutefois peu d'impact à de faibles concentrations d' O_2 . Donc, l'intensité d'une bande du système NO_γ doit obéir à la relation :

$$I_{NO_\gamma} \propto [N_2(A)][NO]. \quad (4.18)$$

La figure 4.10 montre l'intensité de la bande de NO_γ et la concentration de NO (en unités relatives) en fonction de la concentration d' O_2 injectée, calculée à partir de l'équation 4.18 à l'aide des mesures de concentration des métastables (figure 4.9). À l'image du comportement de la concentration des métastables, l'intensité des rayons UV et la concentration de NO diminuent au début du régime transitoire, puis augmentent sans retourner à leur valeur initiale. Dans le cas de l'émission UV, l'intensité tombe en-dessous du seuil de détection à $\sim 2,5\%$ après avoir diminué d'un facteur 1000. Ce comportement a déjà été décrit dans la littérature dans des conditions similaires [12].

Pour ce qui est de la densité de NO dans l'état fondamental, elle est elle-aussi maximale dans la décharge de N_2 et diminue d'environ un facteur 5 avant de tomber sous le seuil de détection à $\sim 1\%$ d' O_2 . A priori, il peut être étonnant de trouver des concentrations d'oxyde nitrique aussi élevées dans la DBD alimentée seulement en azote. Cependant, des mesures de la densité de NO par fluorescence induite par laser ont montré qu'il est possible d'atteindre des concentrations de quelque 10^{14} cm^{-3} dans la DBD de N_2 et jusqu'à $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ lorsque 600 ppm d' O_2 étaient ajoutés à la décharge [36]. Les auteurs ont attribué les hautes concentrations de NO à la recombinaison de l'azote atomique sur les parois du diélectrique en alumine (Al_2O_3) produisant de l'oxygène atomique. Dans notre cas, on peut ajouter la présence d'impuretés (O_2 , CO_2 , vapeur d'eau) due à la configuration « ouverte à l'air libre » de notre dispositif expérimental et l'absence de pompe pour faire un vide résiduel.

Pour comprendre ce résultat, une analyse des mécanismes de gain et de perte de NO doit être effectuée. Cependant, celle-ci peut être extrêmement laborieuse en raison du grand nombre d'espèces réactives ($N, O, N_2, O_2, O_3, N_2O, NO_2$) mises en jeu. Néanmoins, dans les décharges de N_2 à la pression atmosphérique, certains auteurs ont montré à

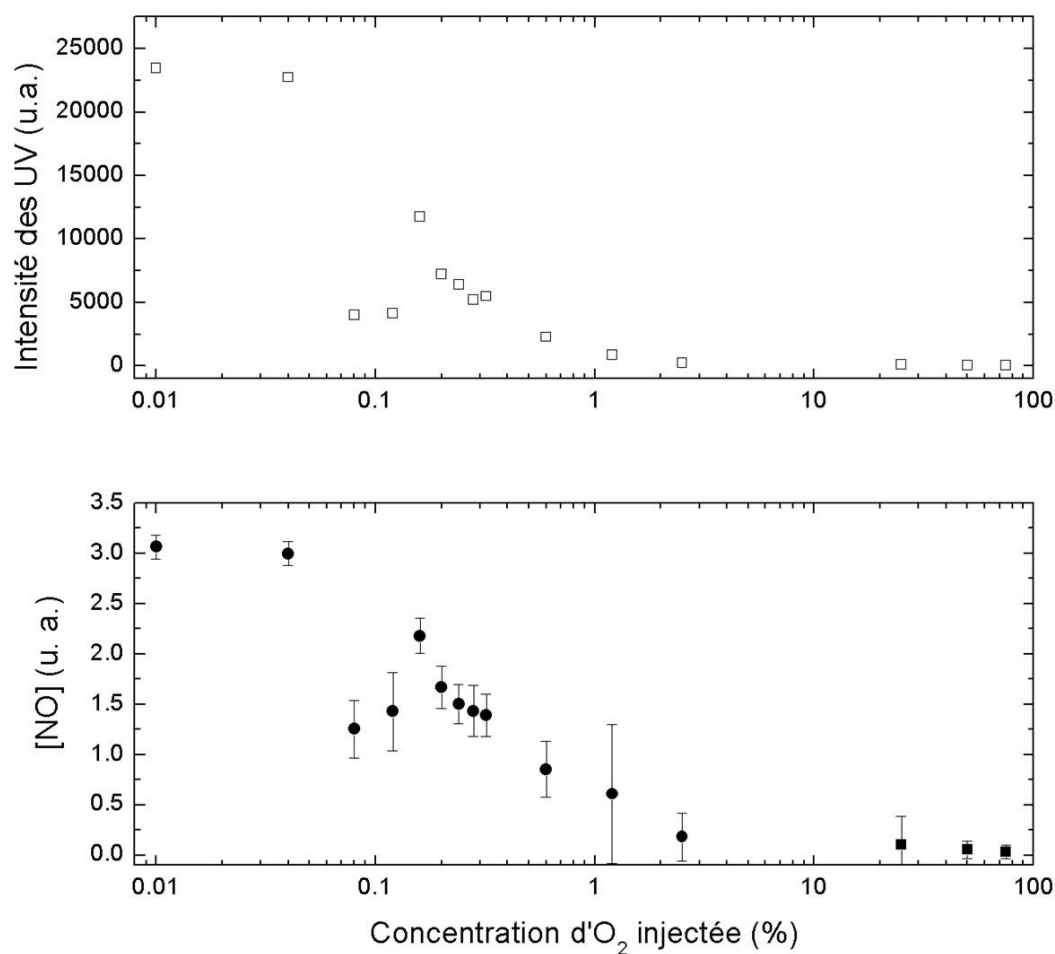
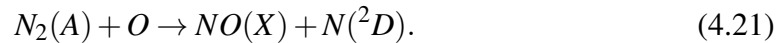
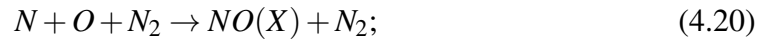


Figure 4.10 : Intensité d'une bande du système NO_γ (en haut) et concentration de NO (en bas) dans des DBD de $\text{N}_2\text{-O}_2$.

l'aide d'un modèle collisionnel-radiatif combiné à des mesures de concentration de NO du gaz effluent que les atomes d'azote N et les métastables $\text{N}_2(\text{A})$ étaient les espèces responsables de la création de NO [130]. Les conclusions de ces auteurs ont été corroborées par des mesures de la concentration de NO dans des mélanges $\text{N}_2\text{-O}_2$ et $\text{N}_2\text{-N}_2\text{O}$ obtenues par LIF [36]. Ainsi, on peut identifier les réactions suivantes comme étant les principaux mécanismes de gain de NO en phase gazeuse :

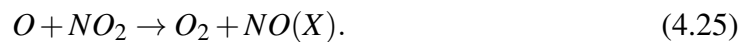
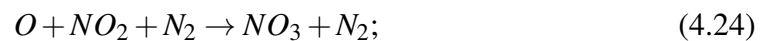
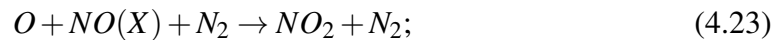




Pour ce qui est des mécanismes de perte de NO, il faut d'abord mentionner l'excitation par les métastables (équation 4.16) qui mène à l'émission du système NO_γ . Un autre mécanisme de pertes important est la réaction suivante avec N :



De plus, lorsqu'on ajoute de l'oxygène au mélange, les réactions suivantes deviendront importantes :



Ces réactions sont similaires à celles que nous avons décrites pour la consommation d'ozone en post-décharge (voir article 2). Elles transforment le NO en produits NO_x et, ce faisant, empêchent le « recyclage » des atomes O afin de produire le NO via les réactions 4.20 et 4.21. Ainsi, la production d'espèces NO_x est considérée comme dominante dans les plasmas froids de N_2 - O_2 à la pression atmosphérique et explique la perte de NO à des concentrations d' O_2 importantes [36, 99, 131].

Pour déterminer le mécanisme de perte de NO dominant dans la DBD de N_2 , on peut calculer les taux des réactions 4.16 et 4.22 en utilisant les résultats du modèle collisionnel-radiatif employé dans l'article 1. Pour la réaction 4.16, on a $k_1 = 6,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ [132] et une densité de métastables de $7,66 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, ce qui nous donne une fréquence de collision de $4,95 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. Pour la réaction 4.22, on a $k_2 = 1,88 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ [98] et une densité d'atomes de $3,54 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, ce qui nous donne une fréquence de collision de $6,65 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Ainsi, les pertes de NO par collision sur les atomes N dominant d'un facteur ~ 100 , ce qui devrait nuire grandement à l'émission du

système NO_γ .

D'autre part, à l'aide de mesures de fluorescence induite par laser, on a répertorié des densités d'atomes N de $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ dans une DBD de N_2 [133], ce qui est deux ordres de grandeur plus faible que celle prédite par notre modèle. Sachant que N est consommé pour produire NO, via les réactions 4.19 et 4.20, on peut penser que la densité réelle d'atomes est inférieure à celle prédite par le modèle qui ne tient pas compte de la production de NO. De plus, une surestimation de la concentration de N expliquerait l'écart de deux ordres de grandeur des fréquences de collision des deux mécanismes de perte de NO.

Enfin, mentionnons que les hautes concentrations de NO observées dans la DBD de N_2 peuvent mener à la production d'oxygène atomique dans la post-décharge par la réaction 4.22. Ce mécanisme pourrait compléter la dissociation de l'oxygène moléculaire par les métastables $\text{N}_2(\text{A})$ et les photons UV, deux mécanismes que nous avons identifiés dans l'article 1.

CHAPITRE 5

INTERACTION DES ESPÈCES ATOMIQUES N ET O AVEC LE BOIS DANS LA POST-DÉCHARGE EN FLUX DE PLASMAS DE N₂-O₂ À PRESSION RÉDUITE

Dans l'article 1 du chapitre 3, nous avons étudié l'effet sur les surfaces de bois du rayonnement UV et des espèces atomiques N et O produites dans la post-décharge de plasmas N₂-O₂ en flux à pression réduite. Nous avons aussi pu constater la gravure par O et son influence sur la mouillabilité des surfaces de bois. Parallèlement à nos travaux, le groupe de recherche en stérilisation par plasma de l'Université de Montréal s'est intéressé à la recombinaison des espèces atomiques N et O sur les surfaces de dispositifs médicaux (principalement des métaux) et son influence sur la production de rayonnement UV dans des enceintes de post-décharge très similaires à la nôtre. Ces travaux, qui ont fait l'objet d'une publication [134] ainsi que d'un mémoire de maîtrise [135], serviront d'inspiration pour notre propre étude de l'interaction entre les espèces atomiques et les surfaces de bois, en particulier en ce qui concerne les méthodes de caractérisation de la post-décharge.

Dans ce chapitre, nous proposons d'étudier de manière approfondie l'interaction entre les espèces atomiques N et O et les surfaces de bois (érable à sucre et épinette noire) exposées à la post-décharge en flux de plasmas de N₂-O₂ à pression réduite. Pour déterminer la concentration d'atomes présents dans la post-décharge, nous utiliserons une méthode de titrage au NO en combinaison avec des mesures de spectroscopie d'émission optique. Dans les sections suivantes, nous allons d'abord décrire la post-décharge de N₂-O₂ et la méthode de titrage, puis nous présenterons les résultats avec et sans échantillons de bois dans le réacteur.

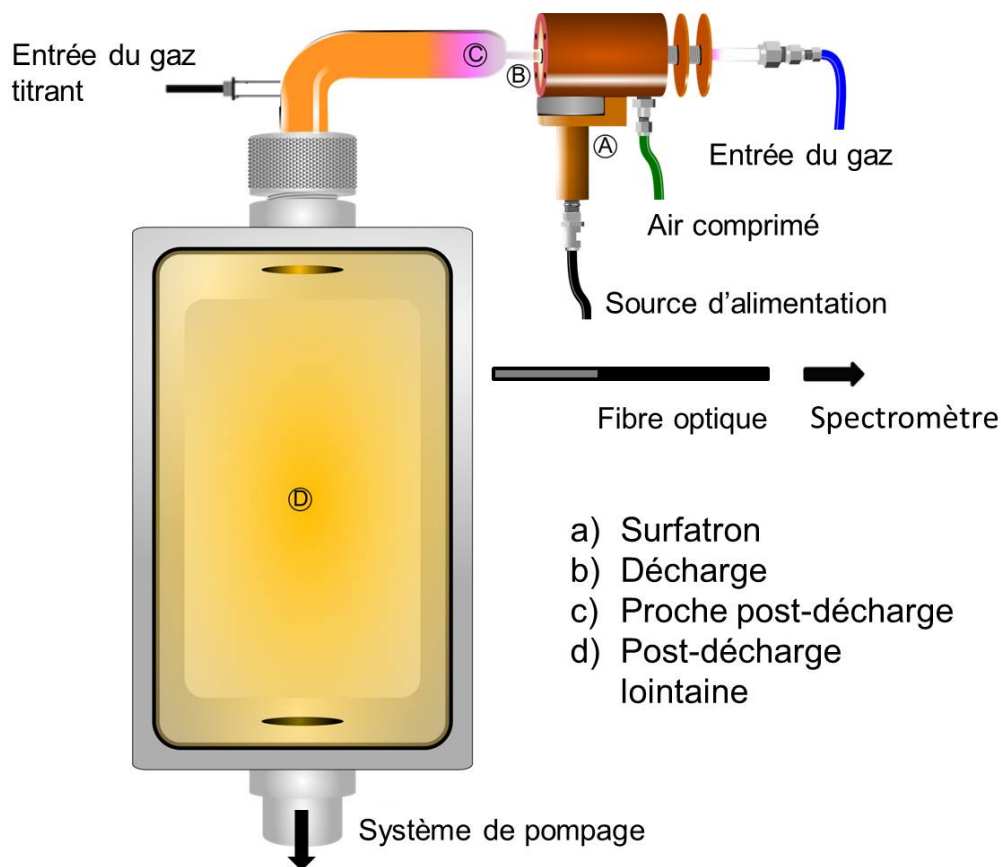


Figure 5.1 : Schéma de la post-décharge en flux de N_2 . Une entrée de gaz dans la post-décharge est prévue afin d'effectuer le titrage au NO.

5.1 Montage et méthodes expérimentales

5.1.1 Montage

La figure 5.1 montre le schéma de la post-décharge à pression réduite (3,25 torr). Le montage est similaire à celui décrit sur la figure 2.11, à la différence que le tube de silice fondue possède une entrée de gaz supplémentaire dans la post-décharge afin d'y insérer le gaz titrant d'oxyde nitrique (dilué dans l'argon (Ar-1,52%NO) pour des raisons de sécurité). L'enceinte de post-décharge a des dimensions de 27 cm \times 14,5 cm \times 5 cm pour un volume de 2 L. Une fibre optique reliée à un spectromètre SpectraPro 2300i avec un réseau de 1200 traits/mm couplé à une caméra matricielle 1024 \times 256 (Pixis 256) est placée à l'entrée de l'enceinte, à environ 8 cm de l'entrée du gaz titrant.

Après une calibration du signal spectroscopique par le titrage au NO (voir les détails plus loin), la fibre fut déplacée parallèlement à l'axe du vecteur de propagation du gaz vis-à-vis la sortie de l'enceinte afin de mesurer les densités atomiques de N et O perdues suite à l'interaction avec les échantillons de bois. Sur la figure 5.1, on peut voir les différentes zones du plasma de N_2 : la décharge elle-même à proximité du surfatron, puis la proche post-décharge et, enfin, la post-décharge lointaine en aval. Le plasma est créé dans un tube de 6 mm de diamètre par la propagation d'une onde électromagnétique de surface à 2,45 GHz. À une distance de 8 cm du surfatron, le tube s'évase vers un diamètre de 28 mm afin d'assurer une meilleure uniformité spatiale des espèces actives dans l'enceinte. Les deux différentes sections de la post-décharge possèdent chacune leur empreinte spectroscopique distinctive ainsi qu'une cinétique de création des espèces radiatives qui leur est propre. Celles-ci seront décrites plus en détails dans la section suivante.

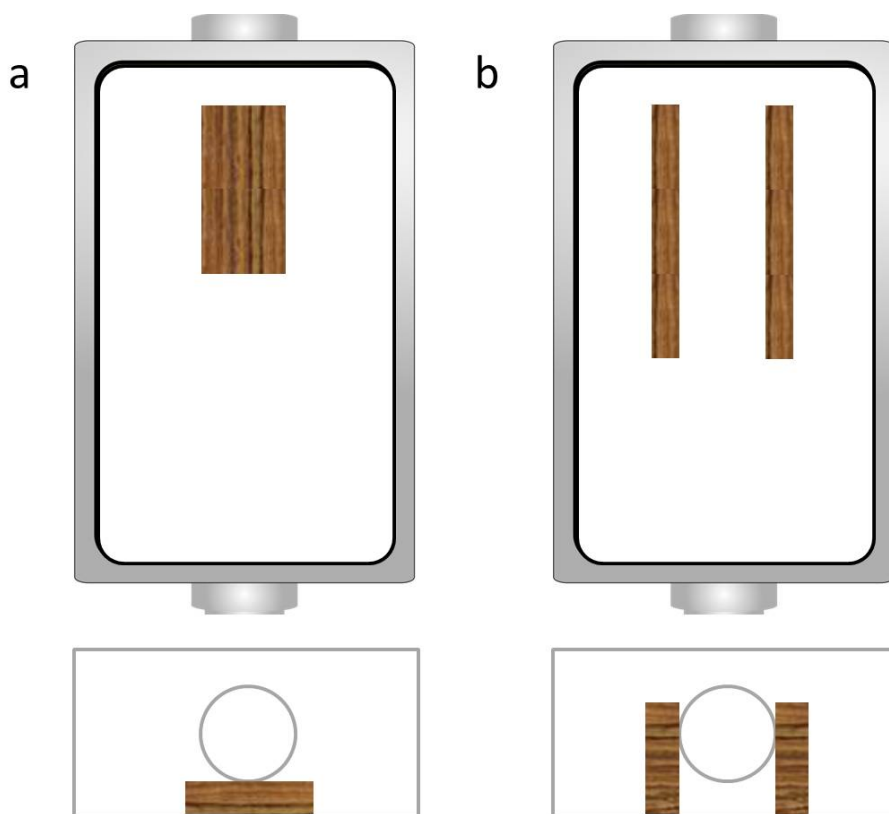


Figure 5.2 : Position des échantillons de bois dans la post-décharge en flux.

Les échantillons de bois (érable à sucre et épinette noire) de dimension $2,5 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm} \times 0,75 \text{ cm}$ étaient placés à l'entrée de la chambre dans deux configurations différentes illustrées sur la figure 5.2. Dans la configuration A, deux échantillons sont placés côte-à-côte juste en-dessous du jet de gaz afin d'assurer une interaction suffisante avec les espèces en flux. Dans la configuration B, afin de maximiser leur interaction potentielle avec les espèces actives de la post-décharge, 5 échantillons sont placés en « corridor » de part et d'autre du flux gazeux. Des surfaces en aluminium de mêmes dimensions ont aussi été placées selon les mêmes configurations à des fins de comparaison.

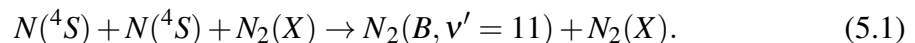
5.1.2 Description de la post-décharge de N_2 et de $\text{N}_2\text{-O}_2$

Puisque la méthode de titrage au NO est étroitement liée aux réactions chimiques ayant lieu dans la post-décharge, nous allons d'abord décrire la post-décharge en flux de N_2 , puis l'effet d'un ajout de faibles concentrations d' O_2 tout en discutant de la cinétique de création et de destruction des états excités menant à l'émission observée. En premier lieu, on distingue la post-décharge de la décharge elle-même par la densité d'électrons et l'importance de ceux-ci sur la cinétique de création des espèces du plasma (ions, atomes, états excités, etc.). Alors que la plupart des espèces créées dans la décharge sont issues de l'excitation par impact électronique, il en va autrement dans la post-décharge puisque les densités électroniques sont très faibles, typiquement inférieures à 10^{12} cm^{-3} [66]. Dans ce milieu, l'émission observée est étroitement liée à la présence d'états vibrationnels excités $\text{N}_2(X, v \geq 15)$ issus de la décharge puis poussés dans la post-décharge par le débit de gaz. Ces espèces effectuent ensuite des collisions entre elles afin de créer des états métastables $\text{N}_2(A)$ et $\text{N}_2(a')$ qui produisent par la suite des paires électron-ion par ionisation associative [136].

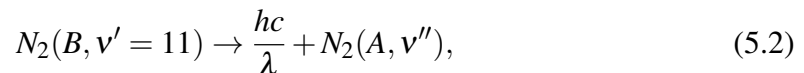
Post-décharge de N_2

Dans un plasma d'azote à pression réduite (typiquement entre 1 et 10 torr), on voit deux régions distinctes apparaître dans la post-décharge en flux : la proche post-décharge et la post-décharge lointaine [60]. La proche post-décharge, aussi appelée *pink afterglow*,

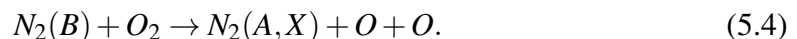
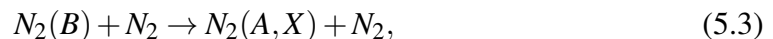
est caractérisée par sa couleur rose qui provient de l'émission du premier système négatif de l'ion N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+, v' \rightarrow X^2\Sigma_u^+, v''$) entre 325 et 590 nm, alors que la post-décharge lointaine est plutôt de couleur orange, due à l'émission du premier système positif de N_2 ($B^3\Pi_g, v' \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v''$) entre 0,5 et 1 μm . À mesure qu'on s'éloigne du début de la post-décharge, l'émission de $N_2^+(B)$ diminue, ce qui est lié à une diminution de la densité d'espèces chargées. Dans la lointaine post-décharge, il reste suffisamment d'espèces de longue durée de vie, comme les métastables $N_2(A)$ et $N_2(a')$ et les atomes $N(^4S)$, pouvant contribuer à l'excitation. Plus particulièrement, les états excités $N_2(B)$ dans la post-décharge lointaine sont issus de la réaction suivante [60, 136] :



Notons que l'état $N_2(B)$ issu de la réaction 5.1 se situe à un niveau vibrationnel excité $v' = 11$. Nous reviendrons sur ce point un peu plus loin. L'état excité $N_2(B)$ peut ensuite se désexciter par rayonnement [60, 137] :



ou par désexcitation collisionnelle avec les molécules N_2 ou O_2 (si cette dernière est incluse dans le mélange gazeux) [137] :



À l'état stationnaire, il est possible d'utiliser un modèle collisionnel-radiatif pour corréler l'intensité des bandes du premier système positif à la concentration des différentes espèces de la post-décharge [137, 138] de manière similaire à ce que nous avons fait au chapitre 4 pour l'analyse des spectres de la DBD. Ce type de modèle est largement répandu pour la caractérisation de la post-décharge d'azote et a été validé dans nos conditions opératoires de pression et de concentration d' O_2 injectée [60, 139, 140]. Ainsi, bien que nous ne présenterons pas en détail le modèle ainsi que les taux des réac-

tions 5.1 à 5.4 utilisés dans celui-ci, le lecteur intéressé pourra trouver ces informations dans les références [137, 138]. Donc, selon ce modèle, l'intensité des bandes du premier système positif est donnée par :

$$I_{N_2(B)} = R_1 [N]^2, \quad (5.5)$$

où $[N]$ est la concentration d'azote atomique qui participe au peuplement des états excités et R_1 est une constante de proportionnalité qui ne dépend pas des conditions opératoires comme le débit de gaz et la concentration en O_2 (en autant qu'elle soit en faible quantité). La figure 5.3a montre une partie du spectre d'émission du premier système positif autour de 580 nm. Le nombre quantique vibrationnel correspondant à l'état supérieur a été indiqué sur chaque bande de la figure.

Remarquons que pour que l'équation 5.5 soit valide, il faut absolument que toute l'excitation de l'état $N_2(B)$ provienne de la réaction 5.1 et qu'il n'y ait aucune contribution à l'excitation par collision des électrons sur l'état fondamental, ce qui n'est possible que dans la post-décharge lointaine. Pour vérifier si cette condition est atteinte, on peut analyser la distribution en énergie des états vibrationnels de $N_2(B)$ [60, 141]. Pour un mécanisme d'excitation par les électrons, si ceux-ci ont une distribution maxwellienne des vitesses, on devrait observer une distribution maxwellienne des états excités. Par contre, pour un mécanisme d'excitation par les atomes d'azote, la réaction 5.1 montre un peuplement préférentiel de l'état $v' = 11$, ce qui devrait créer une inversion de population à ce niveau vibrationnel. Ainsi, il est possible de déterminer les conditions de post-décharge (proche ou lointaine) en mesurant l'intensité du premier système positif de l'azote de différents niveaux vibrationnels.

Certains auteurs ont montré que, lorsqu'on s'éloigne de la proche post-décharge pour aller vers la post-décharge lointaine, l'inversion de population du niveau $v' = 11$ s'effectue de façon graduelle, de sorte qu'on peut déterminer la contribution relative de la post-décharge lointaine à l'émission de $N_2(B)$ à l'aide d'un rapport entre l'intensité de la tête de bande à $v' = 11$ et celle à $v' = 7$ [60, 141]. La figure 5.3b montre la distribution normalisée de la population de $N_2(B, v')$ en fonction du nombre vibrationnel pour l'en-

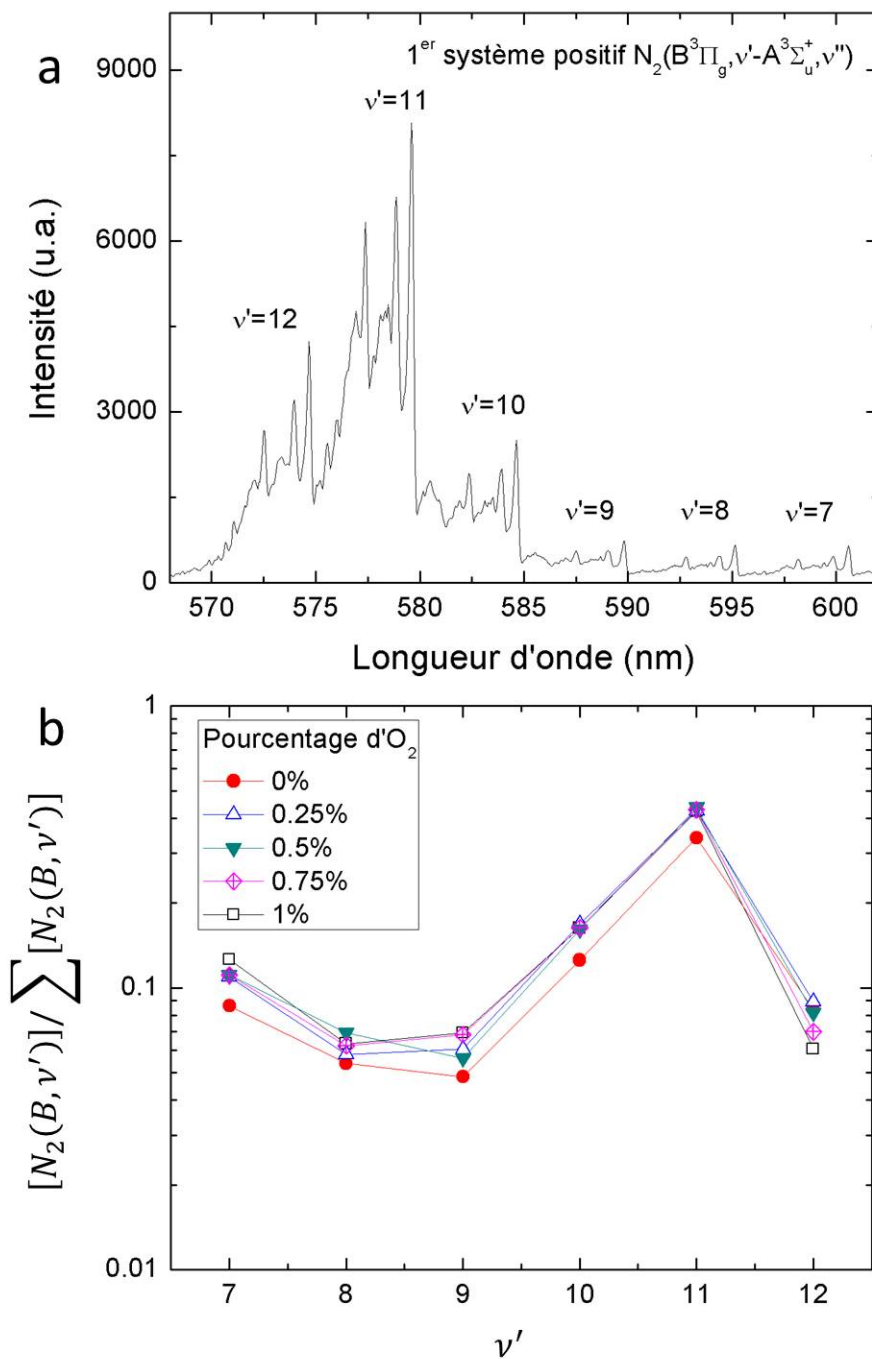
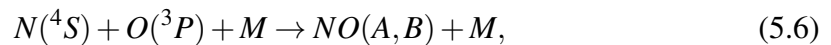


Figure 5.3 : a) Exemple de spectre d'émission du premier système positif pour la séquence $\Delta v = +4$ dans une post-décharge en flux de N_2 . b) Distribution normalisée des états vibrationnels de l'état supérieur $N_2(B, v')$ obtenue à l'aide de l'intensité des têtes de bandes du premier système positif.

semble de nos conditions opératoires. Sur la figure 5.3b, on peut constater l'inversion de population à $v' = 11$ et on voit que le rapport expérimental entre la population de l'état $v' = 11$ et $v' = 7$ est d'environ 4, ce qui correspond à une contribution maximale de 100% de la post-décharge lointaine tel qu'observé par [60, 141]. Donc, on en conclut que, dans nos conditions opératoires, la post-décharge en flux de plasmas N_2-O_2 entrant dans la chambre de traitement est une post-décharge lointaine, de sorte qu'on peut utiliser l'équation 5.5 pour décrire la relation entre l'intensité du premier système positif et la concentration d'azote atomique.

Post-décharge de N_2-O_2

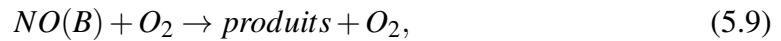
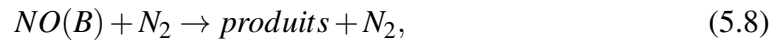
Lorsqu'on ajoute une petite quantité d' O_2 dans la décharge de N_2 , la cinétique de la décharge et des deux post-décharges se voit modifiée de façon importante par la création de plusieurs espèces telles que O, NO et NO_2 ainsi que leurs ions et espèces métastables respectifs. En l'occurrence, les espèces $N_2(X)$ excitées vibrationnellement se désexcitent par collision avec O_2 , ce qui empêche la création d'ions en post-décharge [142]. Ainsi, l'émission du premier système négatif de N_2^+ cesse et la proche post-décharge s'estompe. De plus, on observe une émission dans le violet et l'ultraviolet qui augmente à mesure qu'on ajoute l' O_2 . Cette émission provient des systèmes NO_γ ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_g$) entre 200 et 300 nm et NO_β ($B^2\Pi \rightarrow X^2\Pi_g$) entre 300 et 400 nm. Les états excités dont est issue la radiation UV sont créés en post-décharge par les espèces atomiques à longue durée de vie [137] :



où M indique un troisième corps, soit N_2 ou O_2 . L'état excité $NO(B)$ se désexcite ensuite par rayonnement (système NO_β ici) [60, 137] :



ou encore par désexcitation collisionnelle [137, 143] :



où les *produits* du NO peuvent être sous la forme de l'état excité NO(A), de l'état fondamental NO(X) ou encore de deux atomes dissociés de N et O [137]. Ainsi, à l'aide du même modèle collisionnel-radiatif mentionnée précédemment [137, 138], on obtient l'expression suivante pour l'intensité du système NO_β :

$$I_{NO_\beta} = R_2[N][O], \quad (5.10)$$

où $[N]$ et $[O]$ sont les concentrations d'azote et d'oxygène atomique et R_2 est une constante de proportionnalité qui ne varie pas de façon significative pour des concentrations d' O_2 suffisamment petites. L'équation 5.10 nous permet donc de relier l'intensité de l'émission des bandes de NO_β à la concentration d'atomes d'azote et d'oxygène. À titre d'exemple, la figure 5.4 montre une partie du spectre d'émission de NO_β .

5.1.3 Description de la méthode de titrage au NO

La méthode de titrage de NO est largement utilisée afin de déterminer $[N]$ et $[O]$, les concentrations d'azote et d'oxygène atomique, dans les post-décharges en flux à pression réduite contenant les gaz N_2 et O_2 ou des mélanges avec ceux-ci [138, 140, 144, 145]. Le principe de la méthode consiste à insérer un gaz titrant (NO) à concentration connue qui déclenchera une réaction avec l'espèce dont on souhaite connaître la concentration dans la post-décharge. La détermination de la concentration d'atomes inconnue se base sur la mesure de la concentration de gaz titrant (contrôlée par l'utilisateur) corrélée à l'émission lumineuse de la post-décharge.

Détermination de $[N]$

Lorsqu'on ajoute le NO dans une post-décharge de N_2 , on favorise la réaction suivante [138] :

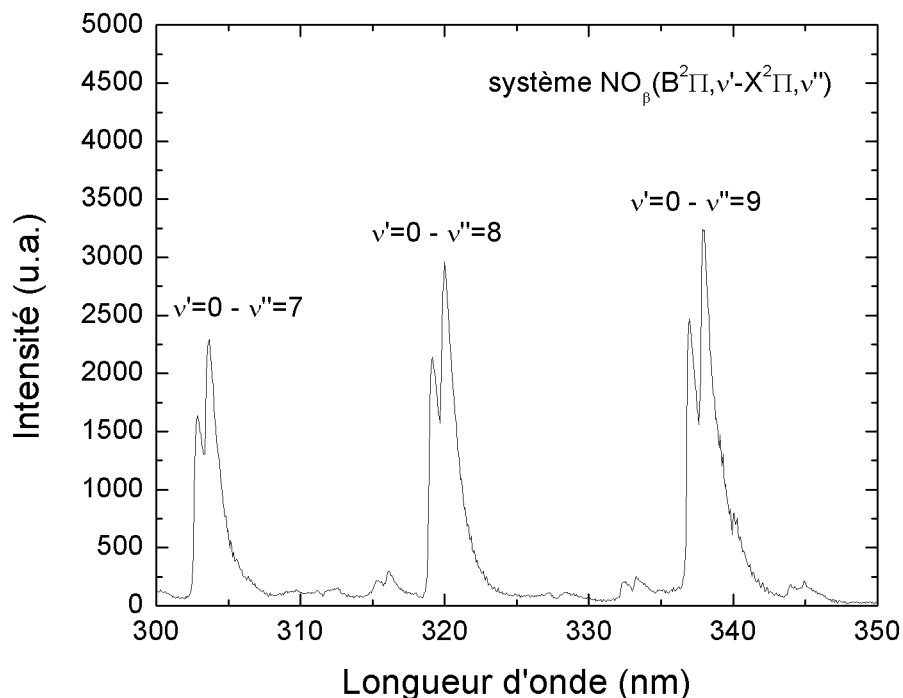


Figure 5.4 : Exemple de spectre d'émission du système NO_β dans une post-décharge de N₂ avec 4 sccm d'O₂.



Par la réaction 5.11, l'azote atomique est consommé par le NO pour produire de l'oxygène atomique. Le taux de réaction est estimé à $1,8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [146]. Après cette réaction, l'oxygène atomique réagit avec l'azote atomique afin de former un état excité NO(B) via la réaction 5.6. Ainsi, au fur et à mesure qu'on augmente la concentration du gaz titrant (en augmentant le débit de gaz correspondant), on verra l'émission du système NO_β augmenter comme on peut voir sur la figure 5.5. Néanmoins, les réactions 5.11 et 5.6 se voient en compétition pour la consommation de l'azote atomique et, puisque la réaction 5.11 est beaucoup plus rapide que la réaction 5.6 [138], l'intensité de l'émission de NO_β se mettra à décroître au-delà d'une certaine concentration de NO

(puisque'il n'y a plus assez d'atomes de N pour réagir via 5.6). Lorsque la concentration de NO est égale à celle de N, tous les atomes d'azote sont consommés par 5.11 et il n'en reste plus pour poursuivre la création de NO(B) par la réaction 5.6. Ce faisant, l'émission de NO_β devient nulle (voir figure 5.5). Ainsi, on peut déduire la concentration d'atomes d'azote dans la post-décharge en trouvant la concentration de NO au point d'émission nulle :

$$[N] = \frac{D_{NO}}{D_{N_2}}[N_2], \quad (5.12)$$

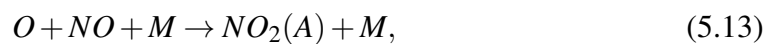
où D_{NO} est le débit du NO titrant (dans nos conditions opératoires, comme le NO est dilué dans l'argon, $D_{NO} = 0,0152 \times D_{1,52\%NO-Ar}$), D_{N_2} est le débit d'azote en flux et $[N_2]$ est la concentration d'azote moléculaire déterminée avec la loi des gaz parfaits (en supposant une température de 300 K).

Détermination de [O]

Pour déterminer la concentration d'oxygène atomique dans la post-décharge, deux méthodes différentes ont été proposées dans la littérature [138, 144]. Nous appellerons la « méthode Ricard » celle décrite dans [138] et la « méthode Vašina » celle décrite dans [144]. Ces deux méthodes ont déjà fait l'objet d'une comparaison dans [135]. Nous effectuerons nous aussi les mesures de concentration à l'aide des deux méthodes, puis nous discuterons des limites de chacune d'entre elles et choisirons celle qui semble la mieux adaptée à nos conditions expérimentales.

Méthode Ricard

La méthode Ricard se base sur l'émission d'un état excité de la molécule NO₂. En présence d'oxygène atomique, la réaction suivante entre O et NO aura lieu [138] :



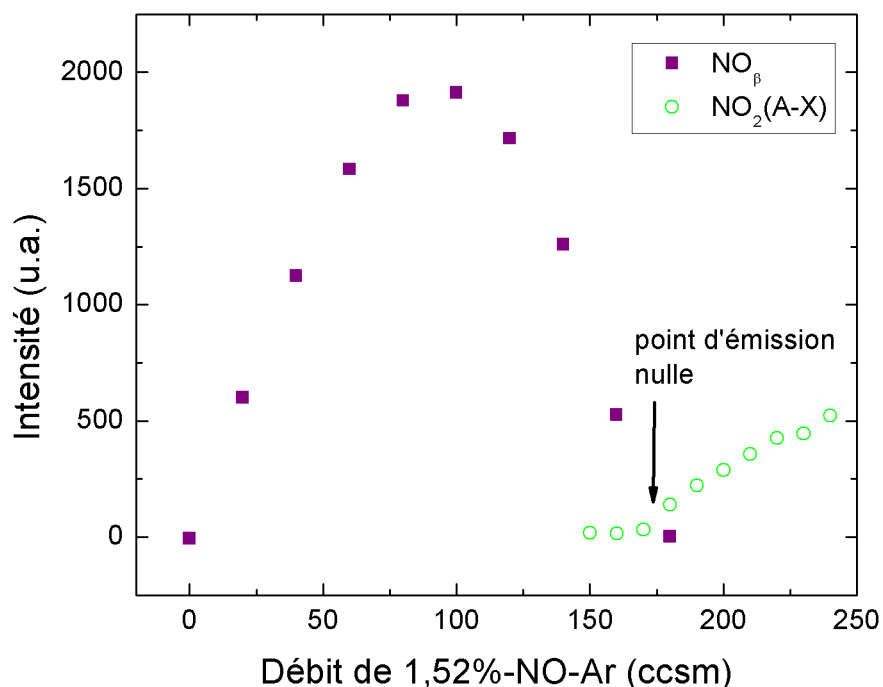
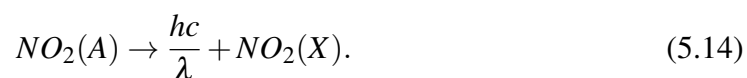


Figure 5.5 : Exemple de courbe de titrage au NO dans la post-décharge du plasma de N₂ illustrant le point d'émission nulle de NO_β, aussi appelé point d'extinction.

où NO₂(A) est un état excité de NO₂. L'état excité se désexcite ensuite par radiation [138] :



Notons que l'émission produite par la réaction 5.14 ne se manifeste pas sous la forme de bandes d'émission comme le premier système positif de N₂ ou le système NO_β, mais plutôt comme un continuum d'émission ro-vibrationnel de couleur verte prédominante. La réaction 5.13 est en compétition avec la réaction 5.6 pour la consommation des espèces atomiques O et, comme cette dernière est plus rapide, on ne verra l'émission verte du continuum que passé le point d'extinction (car la réaction 5.6 n'est plus possible sans azote atomique, voir figure 5.5).

En utilisant un modèle collisionnel-radiatif et en faisant l'hypothèse que les mécanismes de pertes de l'état radiatif $\text{NO}_2(\text{A})$ ne varient pas avec la concentration de NO titrant, on peut montrer que l'intensité du continuum de $\text{NO}_2(\text{A})$ varie linéairement avec la concentration de NO injectée :

$$I(\text{NO}_2(\text{A})) = r[\text{NO}], \quad (5.15)$$

où r est donné par :

$$r = C[\text{O}]. \quad (5.16)$$

Dans l'équation 5.16, C est une constante qui ne dépend pas de la concentration en O_2 injectée dans la décharge. Donc, si on connaît la concentration de O dans une condition, on peut l'obtenir dans une autre condition avec la relation de proportionnalité suivante :

$$[\text{O}]_2 = \frac{r_2}{r_1}[\text{O}]_1, \quad (5.17)$$

où r est la pente de la fonction linéaire entre l'intensité de NO_2 et la concentration de NO titrant et les indices 1 et 2 représentent deux concentrations différentes d' O_2 injecté dans la décharge. Considérant que la concentration $[\text{O}]_1$ dans un plasma d'azote pur après l'ajout du gaz titrant correspond à la concentration de N initiale (chaque atome de O a été créé par un atome de N via 5.11), on obtient l'équation suivante :

$$[\text{O}]_f = \frac{r_2}{r_1}[\text{N}]_0, \quad (5.18)$$

où $[\text{O}]_f$ est la concentration de O après l'ajout du gaz titrant, r_2 est la pente de la fonction linéaire dans les conditions où on cherche $[\text{O}]_f$, r_1 est la pente de la fonction linéaire dans un plasma d'azote pur et $[\text{N}]_0$ est la concentration d'azote dans un plasma d'azote pur. On obtient alors la concentration d'oxygène initiale dans le plasma avec :

$$[\text{O}]_i = [\text{O}]_f - [\text{N}], \quad (5.19)$$

où $[\text{O}]_i$ est la concentration de O initiale (avant l'ajout du titrant) qu'on cherche à déter-

miner et $[N]$ est la concentration d'azote atomique dans les mêmes conditions.

Méthode Vašina

Étant donné que l'intensité du système NO_β est proportionnelle au produit de $[N]$ et $[O]$ (voir équations 5.6 et 5.7) et que, suite à l'ajout du NO titrant, la réaction 5.11 consomme un atome N et produit un atome O pour chaque NO, l'intensité du système NO_β donnée par 5.10 doit par conséquent être une fonction quadratique de la concentration de NO titrant [144] :

$$I_{\text{NO}_\beta} = R_2([N]_0 - [\text{NO}])([O]_0 + [\text{NO}]), \quad (5.20)$$

où les indices 0 réfèrent aux concentrations initiales avant l'ajout du titrant. La méthode Vašina consiste à mesurer l'intensité du système NO_β en fonction de la concentration de gaz titrant et à faire un ajustement à une fonction quadratique. Ensuite, on trouve les concentrations initiales de N et de O en trouvant les « zéros » de la parabole.

5.2 Résultats

5.2.1 Détermination de $[N]$ et $[O]$ par titrage au NO

La figure 5.6a montre l'émission du système NO_β mesurée à 320 nm en fonction du débit de gaz titrant pour différentes concentrations d'oxygène injectées. Sur la figure 5.6a, on peut aussi voir que l'ajustement à une fonction quadratique, tel que le suggère la méthode Vašina, décrit très bien la dépendance observée.

La figure 5.6b montre l'émission du continuum de NO_2 mesurée à 528 nm en fonction du débit de gaz titrant utilisé pour déterminer $[O]$ avec la méthode Ricard. On peut y voir l'ajustement à une fonction linéaire pour différentes concentrations d' O_2 . La pente r_1 utilisée pour le calcul dans 5.18 est indiquée sur la figure pour le plasma d'azote pur.

Les concentrations en espèces atomiques telles qu'obtenues à partir des courbes de titrage sont représentées à la figure 5.7. Les ordres de grandeur des populations atomiques de la figure 5.7 correspondent à ceux obtenus par d'autres auteurs dans des conditions si-

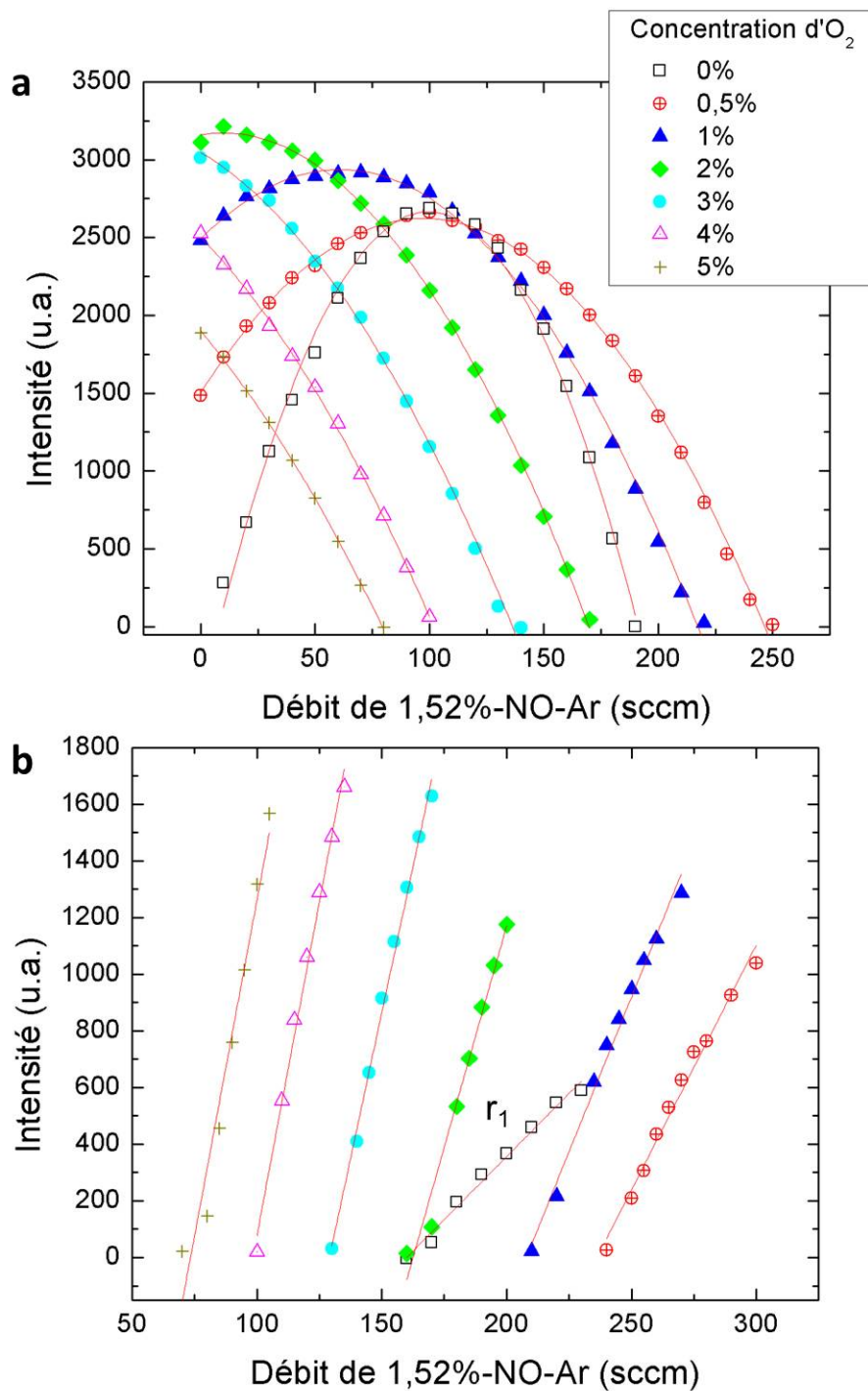


Figure 5.6 : Courbes de titrage pour la détermination de [N] et [O] a) à l'aide de l'émission de NO_β (méthode Vašina) et b) à l'aide de l'émission de NO₂(A) (méthode Ricard).

milaires [60, 135, 138]. Pour la population d'azote atomique, on constate que, lorsqu'on ajoute une trace d'oxygène dans le mélange, celle-ci augmente initialement à $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ avant de décroître jusqu'à $\sim 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ lorsque la concentration d' O_2 est à 5%. Ce comportement a déjà été observé à plusieurs reprises dans la littérature [60, 138] et plusieurs interprétations ont été proposées. Pour la partie décroissante de la courbe, elle s'explique facilement par la consommation des atomes d'azote en phase gazeuse par les atomes d'oxygène et l'oxyde nitrique via les réactions 5.6 et 5.11. Pour la partie croissante, certains auteurs pensent que l'ajout d'un gaz électronégatif comme O_2 contribue à une augmentation de la température des électrons dans la décharge, de sorte que le taux de dissociation de l'azote moléculaire par impact électronique se voit décupler [147]. Les mêmes suggèrent également que l'oxygène ajouté empêche les atomes d'azote de se recombiner sur les surfaces du tube de décharge ou de l'enceinte de post-décharge [148]. Néanmoins, compte tenu du très grand nombre de réactions mises en jeu dans les plasmas de $\text{N}_2\text{-O}_2$, les modèles fluides et cinétiques ne parviennent pas à confirmer de manière satisfaisante les hypothèses, de sorte qu'aucune explication définitive n'a été fournie. Notons aussi que les deux méthodes de titrage permettent d'obtenir des résultats presque identiques, ce qui n'est pas étonnant puisque ces méthodes ne diffèrent presque pas lorsqu'il est question de déterminer $[\text{N}]$ (point d'extinction de l'émission NO_β).

Sur la figure 5.7, on peut aussi voir les concentrations en oxygène atomique qui augmentent avec le pourcentage d' O_2 , mais cette augmentation ralentit au fur et à mesure qu'on injecte l' O_2 . Elles semblent atteindre un plateau au-delà de $\sim 4\%$ d' O_2 . Lorsqu'on compare les deux méthodes de titrage, on remarque que, bien que les concentrations obtenues suivent la même tendance avec le pourcentage d' O_2 , celles obtenues avec la méthode Ricard sont supérieures d'un facteur 1,5 à 3 à celles obtenues avec la méthode Vašina. Pour expliquer cet écart appréciable, une analyse en profondeur des limites de chacune des méthodes est nécessaire.

Pour la méthode Vašina, les auteurs remarquent que la précision de la mesure dépend de la distance entre l'entrée du gaz titrant et la position de la fibre optique où est prise la mesure [144]. Si celle-ci est trop courte, les réactions entre N et NO (via 5.11) n'ont pas eu le temps de toutes se produire avant que les réactions entre NO et O (via 5.13)

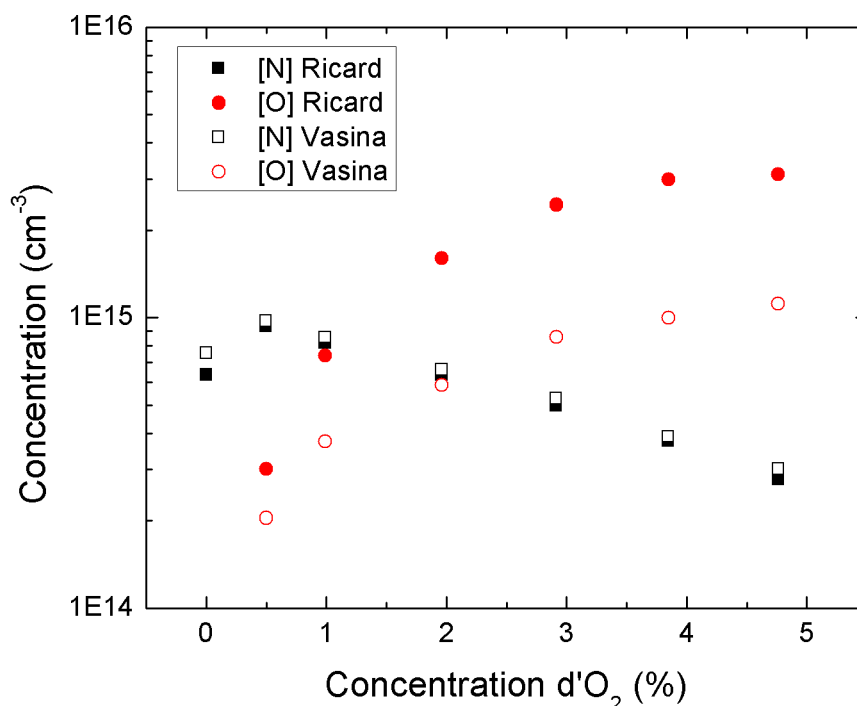


Figure 5.7 : Populations d'atomes N et O à l'entrée de la post-décharge lointaine déterminées par titrage au NO.

aient commencé, de sorte que le point d'extinction se trouve déplacé à de plus hauts débits de NO, ce qui déforme la parabole et fausse les résultats [144]. On peut constater que ce n'est pas le cas dans nos conditions puisque, comme le montre la figure 5.5, l'augmentation de l'émission de NO₂(A) survient à partir du moment où l'émission de NO_β est nulle, ce qui implique que toutes les réactions entre N et NO ont pu se dérouler.

Pour la méthode Ricard, la principale source d'erreur provient de la linéarité de l'émission de NO₂(A) en fonction de la concentration de NO. Sur la figure 5.6b, le lissage à une fonction linéaire peut sembler adéquat, mais lorsqu'on dispose d'un très grand nombre de points, la fonction n'est plus linéaire (voir figure 5.5). Ainsi, selon le nombre de points choisis pour l'ajustement à une fonction linéaire, la pente calculée peut varier de jusqu'à 45%. De plus, considérant que le calcul de [O] se base sur le calcul de deux pentes, cette erreur sera décuplée. Par conséquent, il semble que la méthode

Vašina est plus adéquate que la méthode Ricard dans nos conditions. Pour la suite, nous présenterons ainsi uniquement les données obtenues de la méthode Vašina.

5.2.2 Calibration du signal spectroscopique à partir de [N] et [O]

Comme la méthode de titrage nécessite une série de plusieurs mesures afin d'établir les courbes de titrage, celle-ci peut devenir rapidement laborieuse lorsqu'on veut déterminer [N] et [O] dans une vaste gamme de conditions opératoires. En outre, comme la mesure d'intensité lumineuse doit être prise à proximité de l'entrée du gaz titrant, la technique ne permet pas une mesure de la concentration à différents endroits dans l'enceinte de post-décharge, à moins d'y insérer une autre entrée de gaz titrant, ce qui était impossible dans nos conditions expérimentales. Par conséquent, nous avons choisi de calibrer l'intensité du signal spectroscopique d'émission à partir de la concentration de N et O mesurée par titrage à l'aide des équations 5.5 et 5.10. Lorsqu'une telle calibration est faite, nous n'avons plus besoin d'utiliser le gaz titrant pour déterminer [N] et [O] en autant que les conditions d'acquisition du signal lumineux (largeur des fentes du spectromètre, position de la fibre, etc.) demeurent inchangées.

La figure 5.8a montre l'intensité des têtes de bandes du premier système positif de N_2 mesurée à 625 nm et de celle du système NO_β mesurée à 320 nm en fonction de la concentration d' O_2 injectée dans la décharge. Bien que la bande d'émission de $N_2(B)$ à 580 nm soit plus intense que celle à 625 nm, nous avons choisi de suivre cette dernière parce que la bande à 580 nm peut être convoluée avec le deuxième ordre de diffraction d'une bande de NO_β , ce qui peut surestimer les intensités mesurées. Sur la figure 5.8a, l'intensité en entrée de la chambre a été déterminée à la même position que la mesure de titrage, alors que pour obtenir l'intensité en sortie, la fibre optique a été déplacée parallèlement à l'axe de la chambre vis-à-vis le bout de l'enceinte de la post-décharge (voir figure 5.1). La figure 5.8b présente les constantes de proportionnalité R_1 et R_2 obtenues des équations 5.5 et 5.10 à partir des mesures d'intensité de la figure 5.8a et des concentrations atomiques de la figure 5.7 obtenues avec les méthodes Ricard et Vašina. Rappelons que, selon [137, 138], les constantes R_1 et R_2 ne devraient pas varier avec la concentration d' O_2 . Pour la constante R_1 obtenue de la méthode Vašina, on constate que

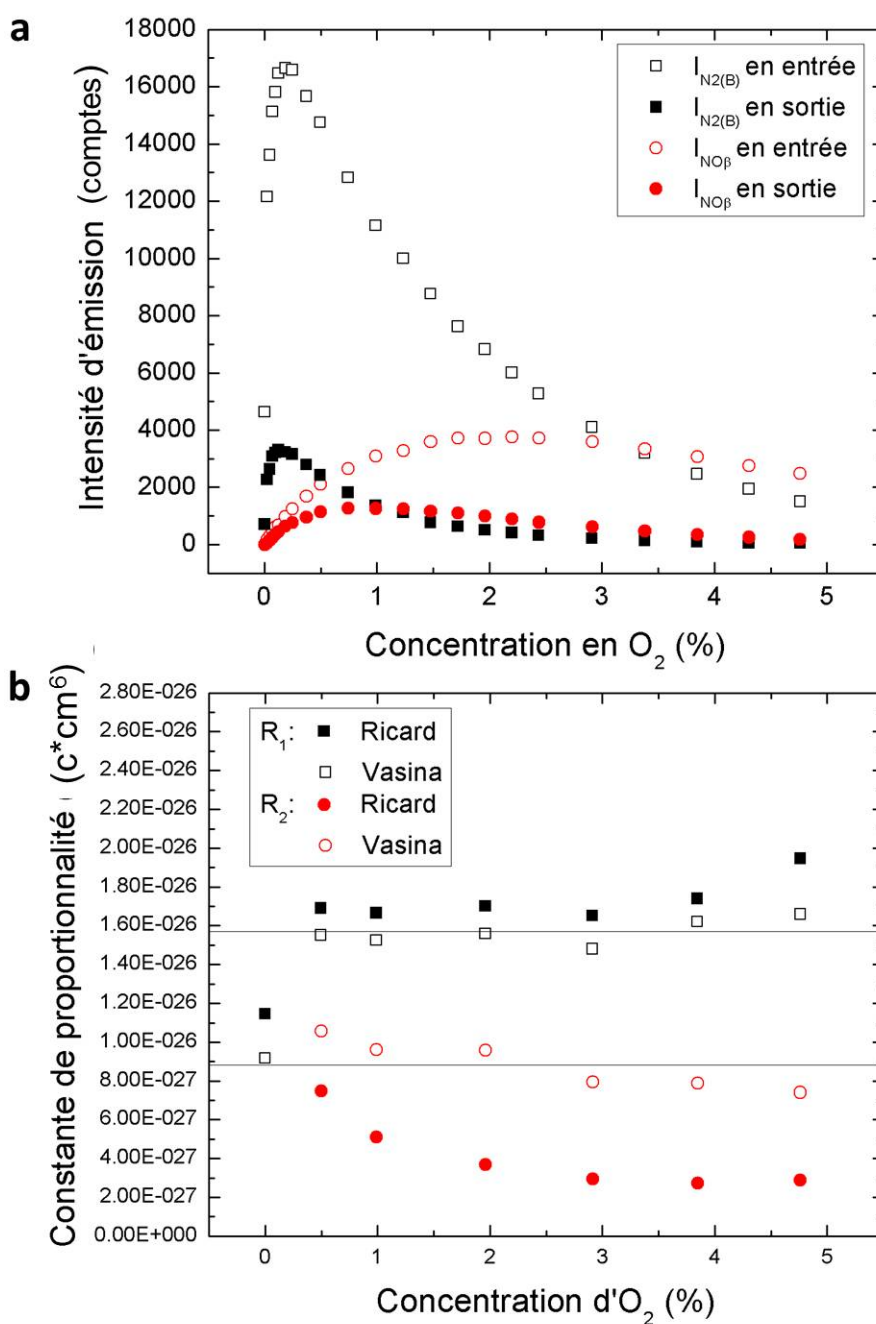


Figure 5.8 : a) Intensité de la tête de bande du premier système positif de N_2 (à 625 nm) et du système $NO\beta$ (à 320 nm) et b) détermination de la constante de proportionnalité entre l'intensité de l'émission optique et les concentrations d'atomes mesurées par titrage. Les droites représentent les valeurs moyennes obtenues par la méthode Vašina dans les plasmas de N_2 - O_2 (en omettant le point dans N_2).

celle-ci reste constante selon la concentration d' O_2 , sauf dans les conditions de plasma en azote pur (0%), où elle est inférieure d'un facteur 1,7.

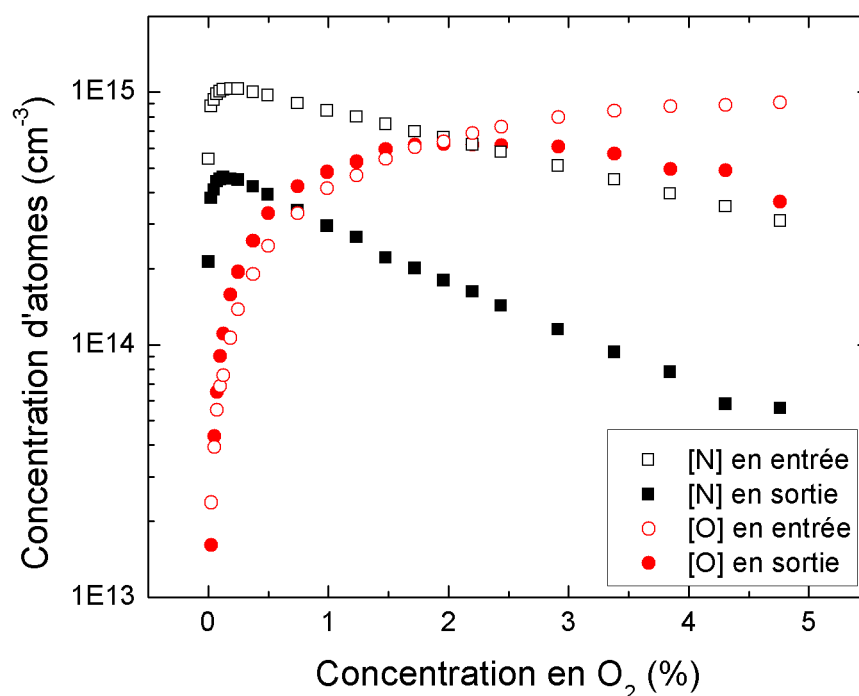


Figure 5.9 : Concentrations d'atomes en entrée et en sortie de la chambre mesurées par spectroscopie d'émission optique après une calibration du signal par titrage au NO.

Pour la constante R_2 obtenue de la méthode Vašina, on note que celle-ci subit une légère diminution lorsqu'on augmente la concentration d' O_2 . Ceci pourrait s'expliquer par une perte d'intensité due aux réactions de désexcitation collisionnelle de l'état radiatif NO(B) plus efficaces par O_2 que par N_2 . Néanmoins, comme cette variation n'est pas très marquée, nous considérerons tout de même R_2 comme une constante. Par conséquent, à partir de la figure 5.8b, nous trouvons $R_1 = (1,57 \pm 0,06) \times 10^{-26}$ comptes* cm^6 et $R_2 = (9 \pm 1) \times 10^{-27}$ comptes* cm^6 . La figure 5.9 nous permet de voir les concentrations atomiques de N et O en entrée et en sortie de l'enceinte obtenues à l'aide du signal spectroscopique après la calibration de ce dernier. On remarque que, entre l'entrée et la sortie, les populations d'azote atomique chutent d'un facteur d'au moins 2,5 alors que

les populations d'oxygène atomique restent plutôt stables. Ceci est corroboré par des modèles numériques qui montrent un taux de pertes plus important pour les espèces N que pour O dans la post-décharge lointaine [67, 134].

5.2.3 Influence des surfaces de bois sur les populations de N et O

Afin de décrire les interactions N-bois et O-bois, nous avons effectué une mesure de la densité de N et de O à la sortie de l'enceinte de post-décharge en présence d'échantillons de bois ou d'aluminium placés soit sous le flux de gaz ou soit en rangée de part et d'autre de celui-ci (configurations A et B illustrées sur la figure 5.2). La figure 5.10 montre les concentrations obtenues en présence des différents échantillons ainsi que dans la chambre vide. En configuration A, les populations d'atomes N semblent peu affectées par la présence des échantillons de bois, alors qu'il y a une diminution notable des populations d'atomes O en présence de ceux-ci, en particulier aux concentrations les plus élevées. En présence de l'échantillon d'aluminium, les concentrations de N et de O sont même légèrement supérieures à celles dans la chambre vide, ce qui nous porte à croire que la position des échantillons en configuration A ne permet pas une interaction optimale avec le flux de gaz. En configuration B, maximisant l'interaction avec la surface, on peut voir des pertes des populations de N et de O plus importantes à la fois pour les surfaces de bois et d'aluminium. Notons qu'en tout temps, les pertes sur les surfaces d'aluminium sont inférieures à celles sur les surfaces de bois.

Afin de mieux mettre en évidence la dynamique des pertes sur les surfaces, nous avons calculé un coefficient de pertes relatives pour les espèces N et O :

$$R_A = \frac{[A]_p}{[A]_v} = \frac{[A]_v - [A]_e}{[A]_v}, \quad (5.21)$$

où $[A]_p$ est la concentration d'atomes perdus à la surface, donnée par la soustraction de la concentration d'atomes en présence de l'échantillon $[A]_e$ à la concentration d'atomes dans la chambre vide $[A]_v$.

La figure 5.11 montre les pertes relatives obtenues pour les surfaces de bois et d'aluminium dans la configuration B en fonction de la concentration d'O₂. Afin de bien illus-

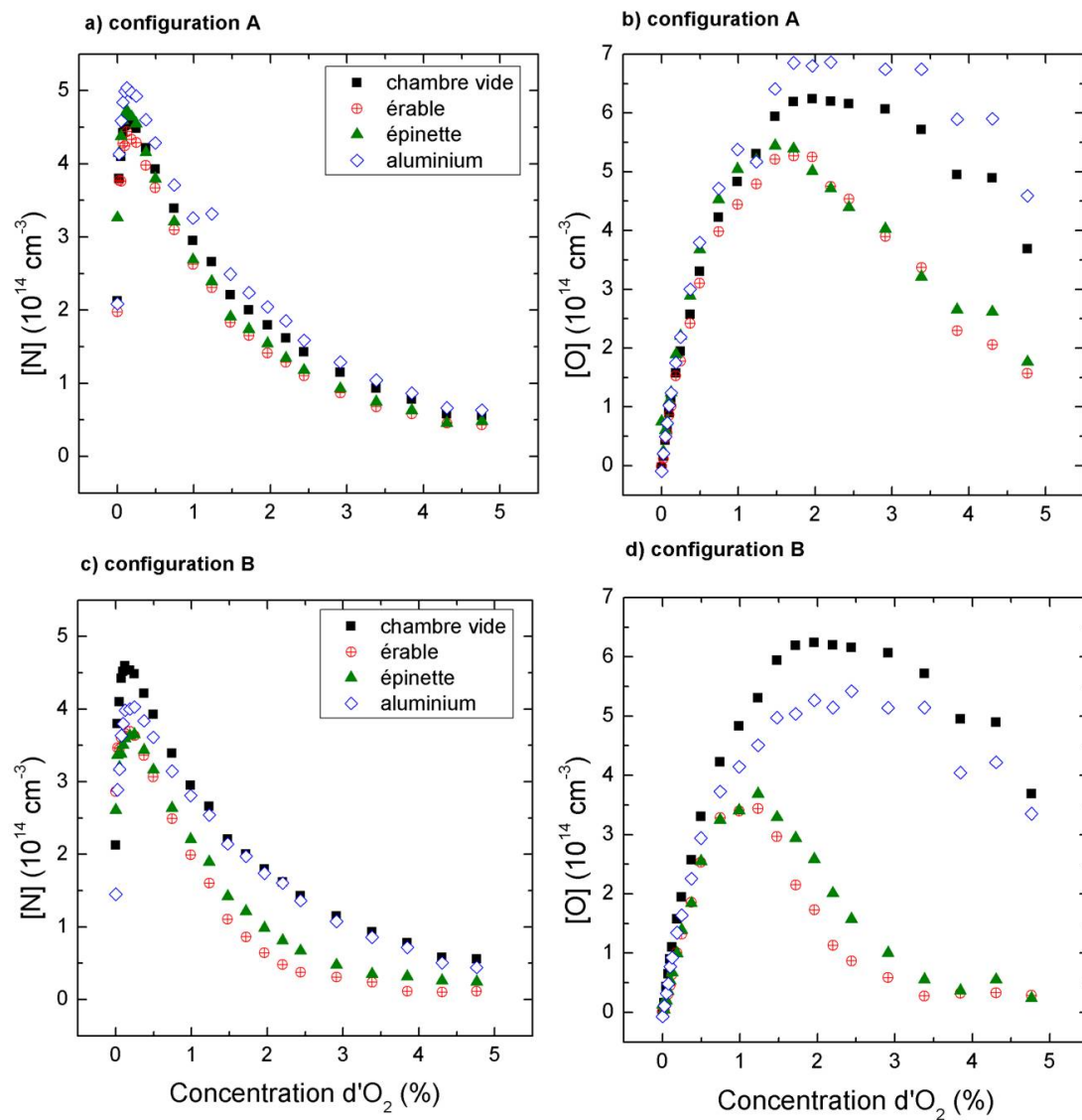


Figure 5.10 : Concentrations d'atomes d'azote et d'oxygène mesurées à la sortie de l'enceinte en présence d'échantillons de bois ou d'aluminium placés dans les deux configurations de la figure 5.2.

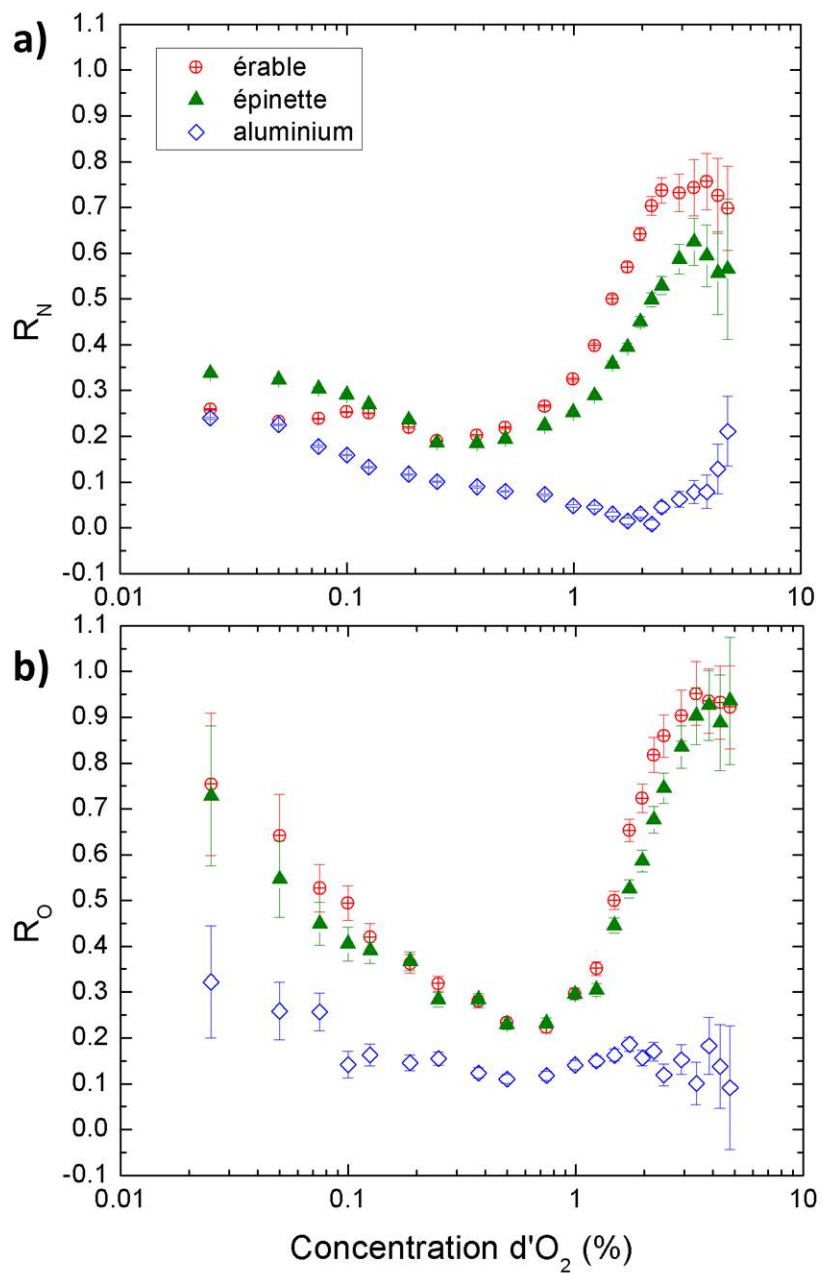


Figure 5.11 : Pertes relatives de N et de O sur les surfaces de bois et d'aluminium selon la concentration d' O_2 .

trer les variations à des petits pourcentages d'O₂, l'axe des abscisses de la figure 5.11 est présenté en échelle logarithmique. Pour l'aluminium, R_N diminue avec le %O₂, puis remonte légèrement à partir de 2%. Pour R_O , un comportement similaire est observé, sans la réaugmentation du rapport à 2% O₂ dans N₂-O₂. Dans le cas des échantillons de bois, il semble qu'il y ait deux régimes distincts de pertes, un se déroulant à de faibles concentrations d'O₂ (< 1%) et un autre à des concentrations plus élevées (> 1%). Dans le régime à faibles concentrations, R_O diminue de manière importante avec le %O₂. R_N diminue aussi, mais de façon beaucoup moins prononcée. À hautes concentrations, R_N et R_O augmentent tous deux de façon importante et plafonnent à 3,5%. Dans ce régime, les pertes relatives des deux populations d'atomes sont supérieures sur les surfaces d'érable que sur les surfaces d'épinette.

Il est important de noter que les échantillons de bois, contrairement aux échantillons métalliques, sont sensibles à la gravure par les atomes d'oxygène, ce qui pourrait jouer un rôle important sur les pertes R_O . Afin de bien distinguer l'effet possible de la gravure sur l'interaction plasma-bois et, par conséquent, sur les pertes R_N et R_O , nous allons d'abord examiner l'hypothèse de la gravure du bois par O dans la section suivante. Nous reviendrons ensuite sur l'interprétation des résultats de la figure 5.11 dans la discussion.

5.2.4 Gravure du bois par O

Pour vérifier l'hypothèse de gravure des surfaces de bois par les atomes d'oxygène, les masses de 2 échantillons de bois ont été mesurées avant et après leur exposition à la post-décharge en flux pendant plusieurs dizaines de minutes. Les échantillons étaient placés en configuration A malgré une interaction moins optimale en raison de la possibilité de normaliser leur perte de masse à la surface exposée. En effet, en configuration B, il est difficile d'évaluer l'aire de la surface qui est exposée aux espèces atomiques en raison de la difficulté à décrire l'écoulement du gaz et la diffusion des espèces actives autour des échantillons. Pour chaque condition, deux échantillons différents étaient pesés et la masse totale était notée. De plus, pour éviter de détecter une simple perte d'humidité, les échantillons étaient mis sous vide (à 10 mtorr) pendant 12 h avant l'exposition au plasma. La figure 5.12 montre la différence de masse par unité de surface exposée des

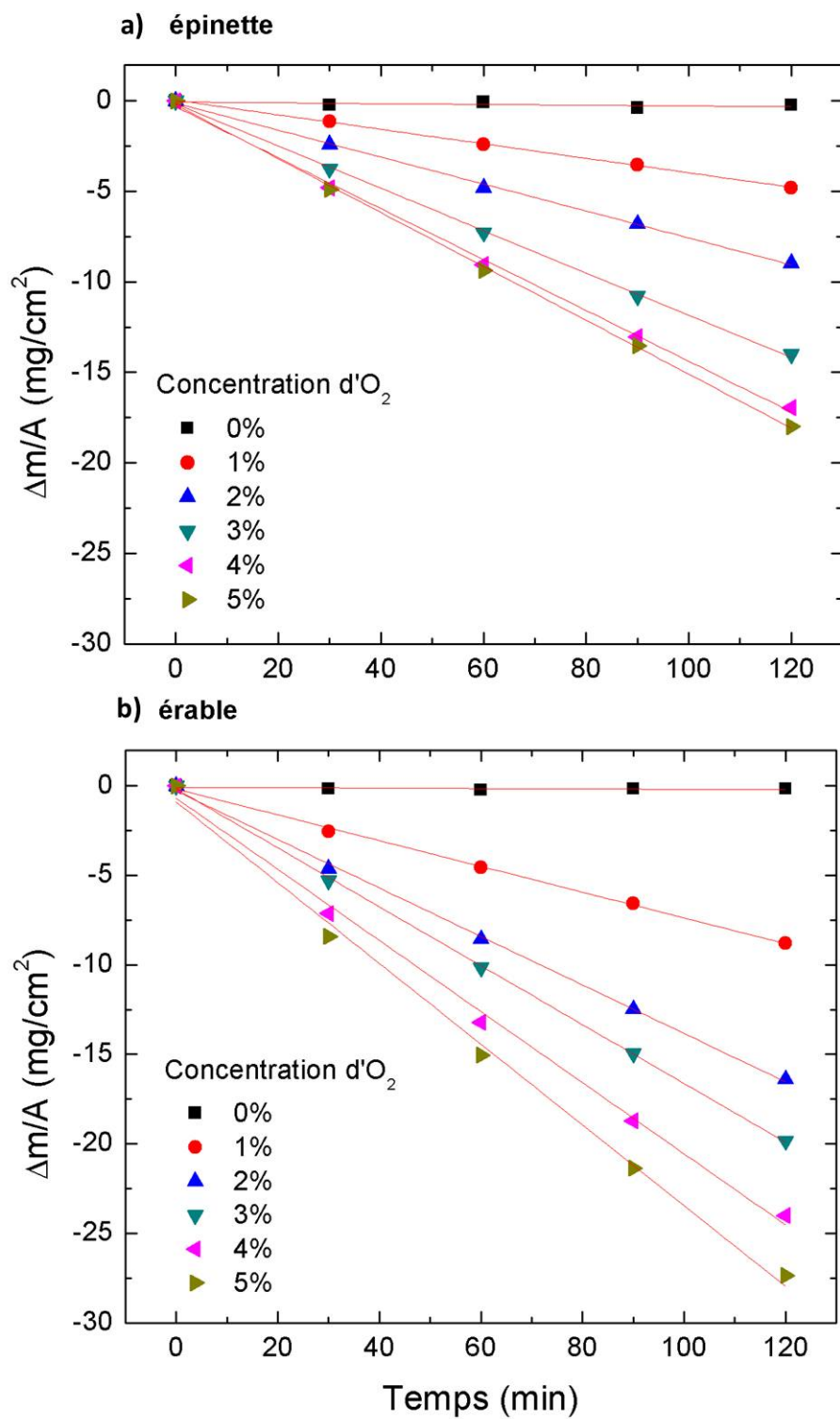


Figure 5.12 : Perte de masse par unité de surface exposée à la post-décharge pour des échantillons de bois a) érable et b) épinette à différentes concentrations d' O_2 .

échantillons de bois en fonction du temps d'exposition à la post-décharge. Pour les deux essences de bois, dans l'azote pur, aucune perte de masse n'est observée, alors qu'on peut voir une perte de masse qui varie linéairement avec le temps de traitement lorsque celui-ci s'exécute en présence d'O₂ dans la décharge. Plus la concentration d'O₂ injectée est importante, plus la perte de masse due à la gravure est élevée. De plus, pour des concentrations d'O₂ identiques, les pertes de masse semblent supérieures pour l'érable que pour l'épinette.

À partir de la pente des droites tracées sur la figure 5.12, et des densités massiques de chaque essence (0,706 g/cm³ pour l'érable et 0,532 g/cm³ pour l'épinette), nous avons obtenu la vitesse de gravure qui est représentée sur la figure 5.13a en fonction de la concentration d'atomes d'oxygène incidents, c'est-à-dire celle mesurée à l'entrée de la chambre sans échantillon. Dans les deux cas, on constate une relation quasi-linéaire, soit celle attendue pour la cinétique d'érosion chimique. Pour mieux représenter la gravure des deux essences de bois, nous avons aussi corrélé la vitesse de gravure au coefficient de pertes R_O sur la figure 5.13b (rappelons que R_O tend vers 1 lorsque les pertes atteignent 100%). Sur la gamme de conditions opératoires étudiées ($R_O < 1$), le comportement de la vitesse est à nouveau linéaire et les valeurs pour les deux espèces deviennent décrites par une seule et unique relation. On conclut alors que la majorité des pertes d'atomes d'oxygène dans ce régime est gouvernée par la gravure du bois.

De ce résultat, les pertes de O observées sur les figures 5.10b et d, ainsi que sur la figure 5.11b peuvent ainsi être attribuées à la gravure du bois, du moins aux concentrations élevées d'O₂ (>1%). Ainsi, dans un premier temps, nous distinguerons les deux régimes observés sur la figure 5.11 de la manière suivante : un régime de gravure à %O₂>1% et un régime de recombinaison (non gravante) à %O₂<1%. Nous discuterons plus en détail sur les mécanismes de recombinaison dans la section suivante.

Afin de tenir compte des particularités quant à l'anatomie et à la rugosité du bois, nous avons étudié le profil de gravure des échantillons traités à l'aide d'un profilomètre (Dektak 150). Les échantillons ont tous été exposés à la post-décharge pendant 120 min. à des concentrations d'O₂ allant de 0 à 4%. La figure 5.14 montre les profils de gravure pour les échantillons d'épinette et d'érable à sucre dans les deux directions principales

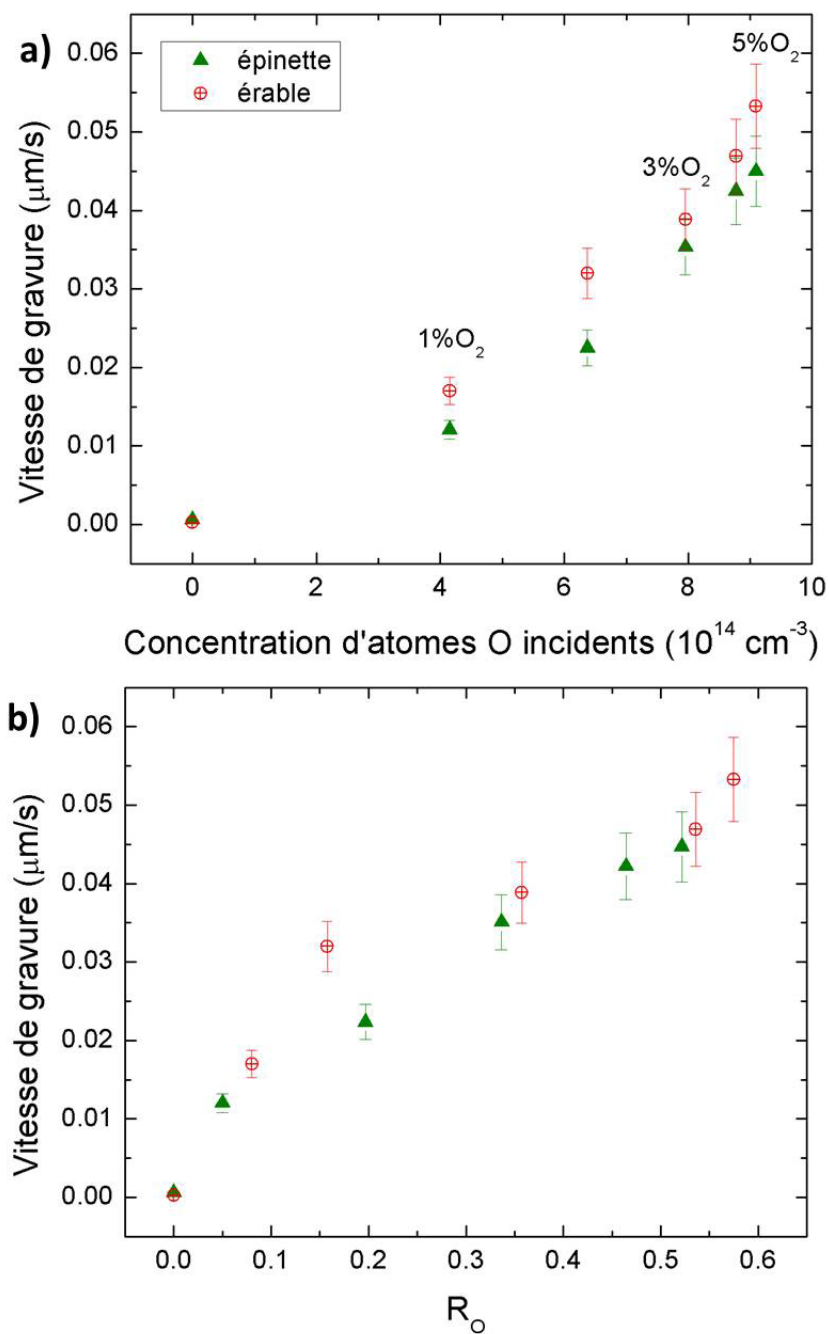


Figure 5.13 : Vitesse de gravure des échantillons de bois en fonction a) de la concentration d'atomes d'oxygène incidents et b) du coefficient de pertes R_O .

du plan de coupe longitudinal-radial des échantillons (voir figure 1.1 en guise de rappel). Sur la figure 5.14, les courbes ont été décalées manuellement à la verticale afin de pouvoir les superposer sur un même graphique. Le profil de gravure de l'épinette noire lorsque la pointe du profilomètre se déplace dans la direction radiale est présenté à la figure 5.14a. Avec l'augmentation de la concentration d' O_2 dans la décharge, on remarque que des tranchées se creusent, leur profondeur augmentant avec le $\%O_2$ (elles peuvent même devenir visibles à l'oeil nu!). La position des crêtes des tranchées correspond à celle des cernes de croissance annuels de couleur plus foncée. Rappelons que ces cernes foncés sont faits de bois final (bois d'été) qui possède des cellules aux parois plus épaisses et donc plus résistantes à la gravure que celles du bois initial (bois de printemps) aux parois plus minces. On note aussi que le profil de gravure présente une forte anisotropie puisque la gravure n'est pas symétrique de part et d'autre d'une crête. Pour expliquer ceci, il faut se référer à la figure 1.2 : on y voit une transition graduelle du bois initial au bois final au cours de laquelle les parois cellulaires deviennent graduellement plus épaisses. Ainsi, la partie la plus creuse du profil correspond au bois initial à faible densité qui devient graduellement plus dense, et donc plus résistant à la gravure, à mesure qu'on se déplace sur un même cerne.

Sur la figure 5.14b et c, on peut voir les profils de gravure des échantillons d'érable en direction radiale et longitudinale. En direction radiale (figure 5.14b), aucune tranchée profonde ne se dessine, ce qui est normal compte tenu de l'anatomie différente de cette espèce. En effet, en se référant encore une fois à la figure 1.2, on note qu'il n'y a pas de transition entre le bois initial et le bois final de l'érable; toutes les cellules ont la même épaisseur. Par conséquent, le profil de gravure est beaucoup plus isotrope. Par contre, lorsqu'on observe la surface au microscope, on constate la présence de minces « fentes » à la surface après la gravure. Ces « fentes » s'observent aussi par la présence de petits pics étroits ($\sim 100\mu\text{m}$) et profonds dans la direction radiale (figure 5.14b) et des pics tout aussi profonds mais plus larges ($\sim 1\text{mm}$) dans la direction longitudinale (figure 5.14c). Ces fentes sont en fait des pores (ou vaisseaux), propres à la structure des bois de feuillus, qui se trouvent à découvert après la gravure du bois. Pour les bois de feuillus d'Amérique du Nord, les pores ont un diamètre de 20 à 300 μm et une longueur de 0,22

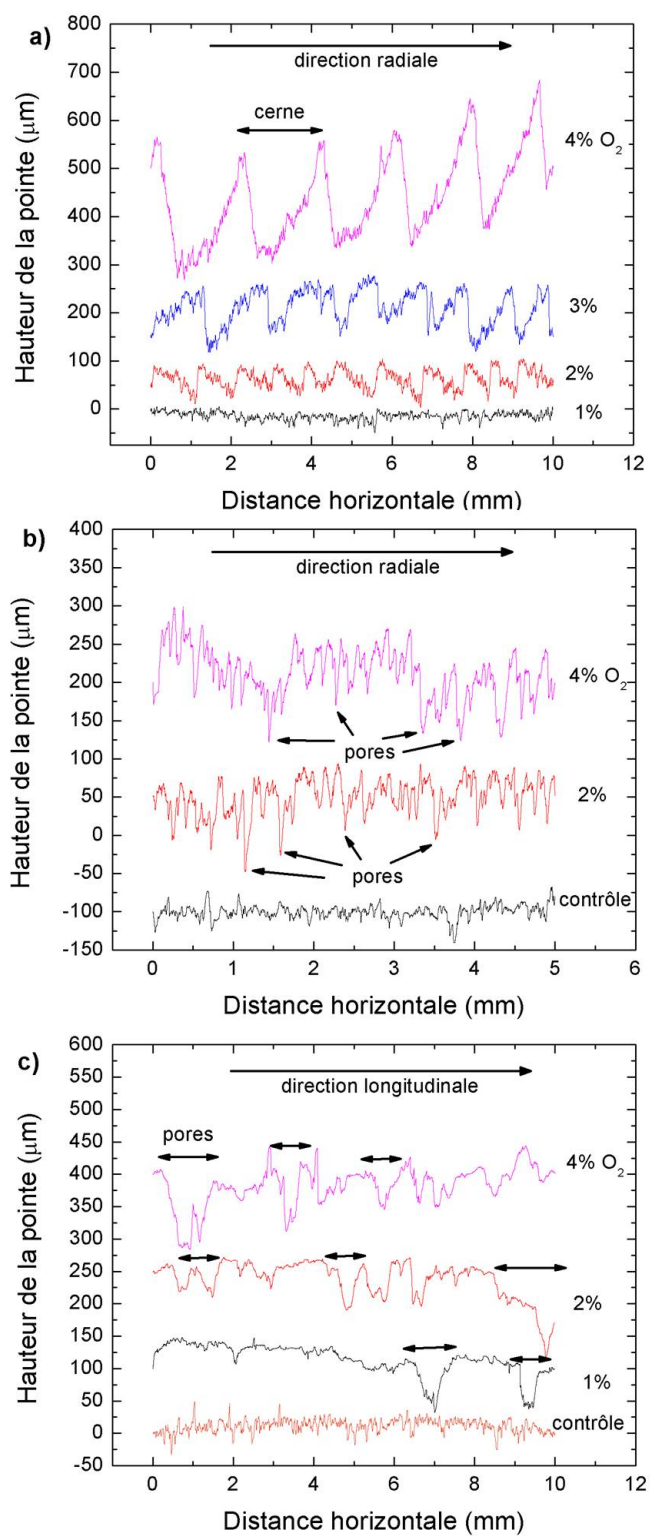


Figure 5.14 : Profil de gravure des surfaces de bois d'épinette (a) et d'érable (b et c) traitées dans la post-décharge en flux de plasmas de N_2-O_2 .

à 1,00 mm [16] et, dans le cas particulier de l'érable à sucre, ces pores sont diffuses et réparties un peu partout le long du plan, comme on peut voir sur la figure 1.2.

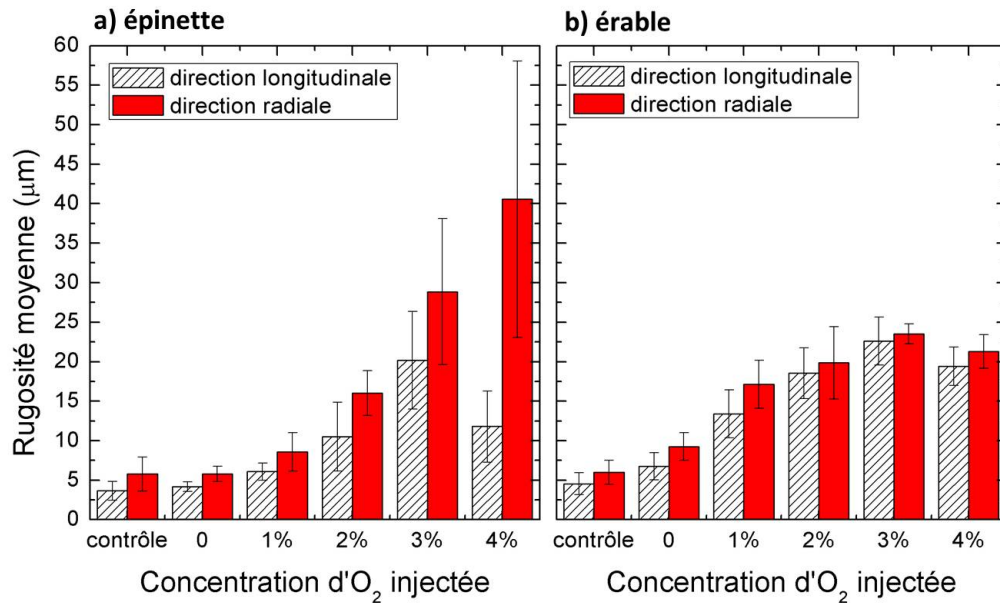


Figure 5.15 : Rugosité moyenne des surfaces de bois a) épinette noire et b) érable à sucre après 120 min. d'exposition à la post-décharge en flux pour différentes concentrations d'oxygène.

À partir des profils de gravure obtenus, nous avons aussi calculé la rugosité moyenne avec le logiciel du profilomètre. Pour chaque condition opératoire, la mesure de rugosité moyenne a été prise sur une distance de 10 mm, à dix endroits différents sur 2 échantillons. La figure 5.15 montre les résultats pour l'épinette et pour l'érable à différentes concentrations d'O₂. L'incertitude sur la rugosité moyenne correspond à l'écart type. Pour les deux types de bois, après un traitement dans l'azote (0%O₂), les domaines d'incertitude de la rugosité des échantillons traités et non traités se confondent. Pour l'épinette, on voit une augmentation claire de la rugosité (direction radiale) à partir de 2%O₂, qui continue à augmenter avec le %O₂ en raison des tranchées creusées observées précédemment. On remarque aussi que l'incertitude sur la mesure est très grande. Ceci est dû à la très grande variabilité d'une mesure à l'autre, en particulier à cause de la distance entre les cernes qui varie beaucoup d'un échantillon à l'autre. Pour l'érable,

après une augmentation initiale de la rugosité (due à la découverte des pores), celle-ci atteint un plateau à 2%O₂ et n'augmente plus en raison de la gravure isotrope qui a été rapportée précédemment.

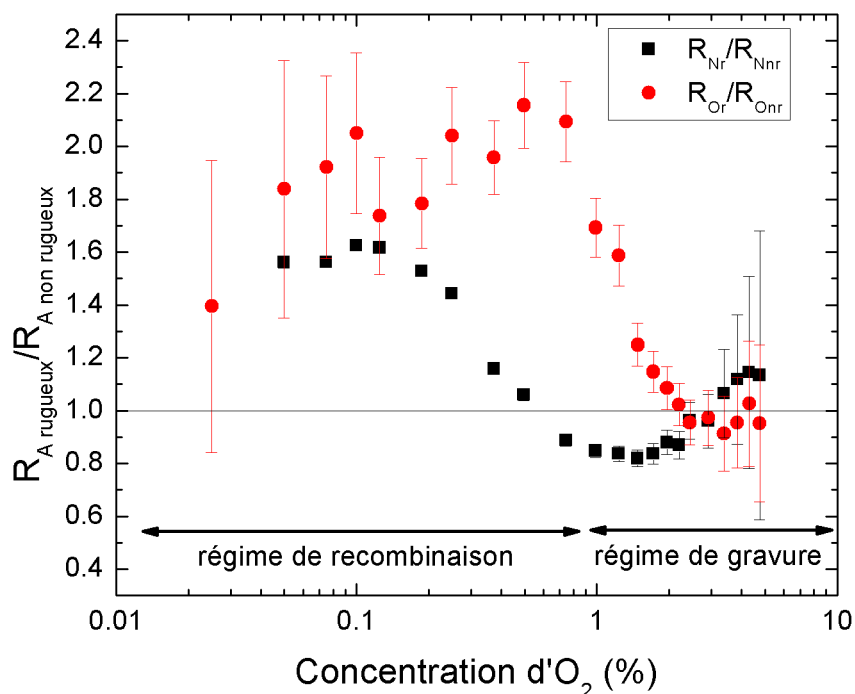


Figure 5.16 : Comparaison des pertes relatives d'atomes avec des surfaces d'épINETTE rugueuses et non rugueuses. Les échantillons rugueux ont été obtenus par gravure dans N₂-3%O₂ pendant 60 min.

Finalement, afin d'évaluer l'effet de la rugosité de la surface produite par la gravure sur les pertes par recombinaison en surface des espèces atomiques, nous avons pris une mesure des densités d'atomes avec des échantillons gravés (ayant donc une plus grande rugosité) puis disposés dans l'enceinte selon la configuration B. La figure 5.16 illustre le rapport entre les pertes relatives en atomes à la surface gravée (rugueuse) et celle à la surface non gravée (non rugueuse). Lorsque ce rapport est supérieur à 1, cela signifie qu'une plus grande quantité d'atomes est perdue sur la surface la plus rugueuse. Sur la figure 5.16, on peut constater qu'en régime de gravure (%O₂>1%), la rugosité de la surface n'a

pas d'effet sur les pertes puisque le rapport est égal à 1 et ce, pour les deux espèces atomiques. Par contre, en régime de recombinaison ($\%O_2 < 1\%$), on observe de plus grandes pertes sur la surface rugueuse pour N ainsi que pour O. Pour les atomes d'azote, la recombinaison sur l'échantillon rugueux est initialement supérieure d'un facteur 1,5, puis se met à chuter entre 0,1 et 0,8 $\%O_2$. Pour les atomes d'oxygène, la recombinaison sur l'échantillon rugueux est initialement supérieure d'un facteur 2 à des traces d' O_2 , puis se met à chuter entre 1 et 2 $\%O_2$.

5.3 Discussion

À la lumière des résultats présentés dans la section précédente, quelques observations phares nous permettent d'éclairer un peu plus l'interaction entre les espèces atomiques de la post-décharge et les surfaces de bois :

1. En densité absolue, les pertes de O surpassent les pertes de N, en particulier à $\%O_2 > 1\%$.
2. Les coefficients de pertes relatives (R_N et R_O) démontrent deux comportements distincts selon la concentration d' O_2 : une diminution avec l'augmentation du $\%O_2$ à faibles concentrations ($< 1\%$) et une augmentation avec $\%O_2$ à concentrations élevées ($> 1\%$).
3. La vitesse de gravure du bois par O croît avec $\%O_2$ et atteint un maximum à 4-5%.
4. Les surfaces d'érable à sucre consomment plus les espèces atomiques que celles d'épinette noire, comme en témoignent leurs pertes relatives et leur vitesse de gravure plus élevées.
5. Une augmentation de la rugosité de la surface augmente la recombinaison en surface de N et de O à faibles concentrations ($< 1\%$) , mais n'affecte pas les pertes de ces atomes à hautes concentrations ($> 1\%$).

Donc, à partir de ces observations, nous pouvons confirmer que l'augmentation de R_O à de hautes concentrations d' O_2 résulte de la gravure des surfaces de bois (aucune augmentation avec l'échantillon d'aluminium non gravé). Toutefois, la gravure ne peut pas expliquer les plus fortes valeurs de R_N à de hautes concentrations d' O_2 ainsi que la

décroissance de R_N et R_O avec l'augmentation de la concentration d' O_2 à faibles concentrations d' O_2 . Pour aborder ce problème, nous allons discuter des autres mécanismes de pertes possibles résultant de l'interaction des espèces de la post-décharge et des surfaces.

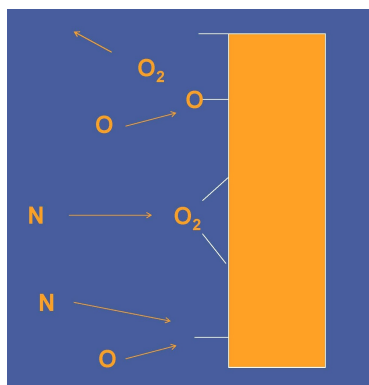


Figure 5.17 : Schématisation des mécanismes pouvant avoir lieu à la surface.

D'abord, nous identifions les trois espèces suivantes pouvant interagir avec les surfaces : N, O et O_2 (N_2 étant inerte). La figure 5.17 montre un exemple des mécanismes de recombinaison hétérogène pouvant avoir lieu. Les atomes de N et de O peuvent s'adsorber sur la surface, puis se recombiner en N_2 , O_2 ou NO lorsqu'ils trouvent un partenaire en surface (mécanisme de Langmuir-Hinshelwood) ou en phase gazeuse (mécanisme d'Eley-Rideal). Quant à O_2 , bien qu'il ne puisse pas se recombiner en surface, il peut tout de même s'adsorber et venir bloquer les sites de recombinaison pour N et O. Ce blocage des sites par des molécules adsorbées (en particulier celles physisorbées) a déjà été invoqué et modélisé pour les espèces Cl et Cl_2 dans des plasmas à pression réduite [149]. À cela, il faut aussi ajouter la gravure qui se fera dans un premier temps avec l'adsorption d'un atome d'oxygène, puis une désorption spontanée emportant un ou des atomes du substrat avec lui.

L'importance de chacun des mécanismes dépend de l'affinité de chaque espèce avec la surface, de la concentration de sites de recombinaison disponibles et bien sûr de la concentration en phase gazeuse des espèces incidentes. La figure 5.18 montre la densité (normalisée à la densité de gaz) de chacune des espèces pouvant potentiellement s'adsorber sur la surface des échantillons placés dans la post-décharge en flux. Nous garderons

en tête le comportement de ces courbes durant l'analyse de nos résultats.

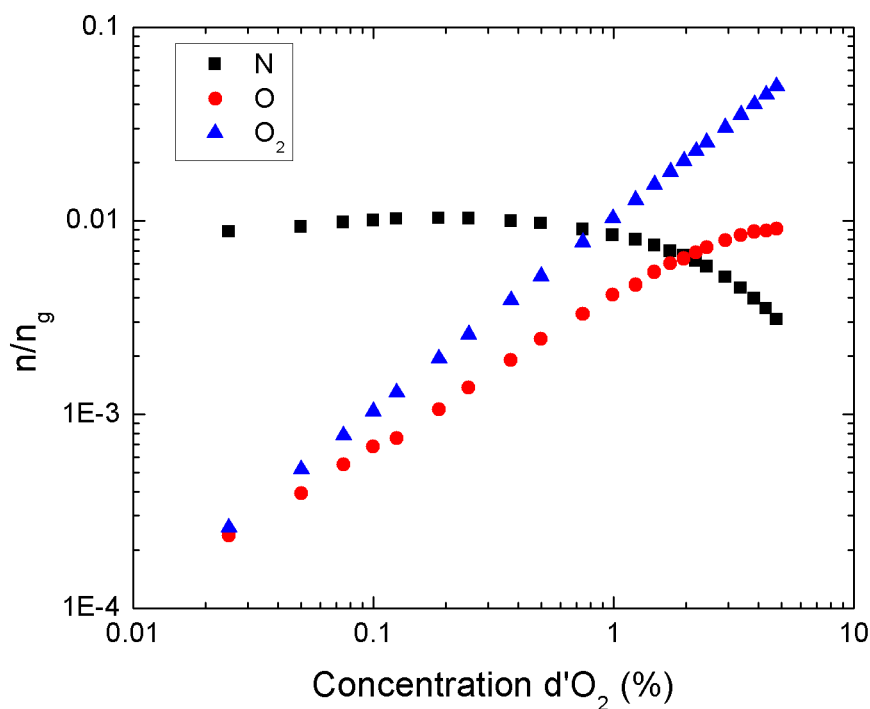


Figure 5.18 : Densité des espèces actives de la post-décharge normalisée à la densité de gaz (en supposant une température de 300K). Les conditions opératoires sont les mêmes que celles utilisées tous au long de ce chapitre.

Nous commencerons l'interprétation des résultats observés sur la figure 5.11 en discutant des surfaces d'aluminium puisque celles-ci ne subissent pas la gravure par O ; ceci nous permet alors d'orienter la discussion autour des mécanismes de recombinaison. D'abord, la figure 5.18 montre que la concentration relative de N reste plutôt constante jusqu'à 1%O₂ alors que celles de O et d'O₂ augmentent de manière substantielle. Ainsi, en s'inspirant de [149], la diminution de R_N observée entre 0,01 et 2%O₂ (figure 5.11a) peut s'expliquer par un blocage des sites de recombinaison par O et/ou O₂, empêchant alors N de s'adsorber sur la surface. Pour R_O , un comportement similaire est observé, ce qu'on explique par une compétition entre O et O₂ pour les sites d'adsorption. En effet, puisque [O₂] augmente plus rapidement que [O] (voir figure 5.18), les pertes de O

diminuent à cause d'un blocage de plus en plus important des sites de recombinaison.

À de plus hautes concentrations d'O₂, R_N augmente avec le %O₂ alors que R_O ne varie pas de façon significative. Compte tenu des plus grandes densités de O mesurées dans ces conditions ainsi que de la plus grande réactivité de ces atomes, nous pensons que le mécanisme dominant de recombinaison des espèces N sera la recombinaison mixte avec O :



où les indices s font référence aux populations au voisinage de la surface. Cette réaction produit une molécule de NO en phase gazeuse (NO_g) qui va ensuite réagir avec les atomes de N en phase gazeuse (N_g) via la réaction du titrage :



Ainsi, après ces deux réactions, on aura une perte nette de deux atomes de N : un premier par recombinaison sur la surface et un deuxième par la réaction avec NO en phase gazeuse, ce qui explique l'augmentation importante de R_N observée sur la figure 5.11 malgré le blocage des sites par O₂. Pour les espèces O, le premier atome perdu par la recombinaison est recyclé par la réaction en phase gazeuse et donc, il n'y a aucune perte nette de O et R_O n'augmente pas avec %O₂.

Un comportement similaire des pertes de N et de O avec la concentration d'O₂ a déjà été observé dans le cadre d'un mémoire de maîtrise sur la recombinaison des atomes sur des plaques métalliques insérées à l'intérieur de la chambre dans des conditions similaires aux nôtres [135]. Les auteurs ont proposé les mêmes hypothèses (compétition pour les sites de recombinaison entre N, O et O₂) afin d'expliquer la diminution des pertes avec le %O₂. Ceux-ci n'ont toutefois pas observé la réaugmentation de pertes de N à de hautes concentrations puisqu'ils se sont limités à des concentrations maximales de 2% O₂. Néanmoins, la recombinaison mixte de N et O en surface a déjà été proposée dans la littérature pour expliquer l'augmentation des pertes de N par recombinaison aux parois avec l'augmentation du %O₂ dans des réacteurs similaires [148, 150]. Cette

hypothèse a été corroborée par un modèle cinétique des réactions en surface (plus de 16 réactions dans le modèle) dans les mêmes conditions [148].

Lorsqu'on étend cette discussion au comportement des surfaces de bois observé sur la figure 5.11, on peut faire les constatations suivantes :

1. À faible %O₂, les pertes relatives sur les surfaces de bois varient de façon similaire à celles sur les surfaces d'aluminium, ce qui peut s'expliquer par la compétition entre N, O et O₂ pour les sites de recombinaison. Il s'agit du régime de recombinaison en surface.

2. À haut %O₂, l'augmentation de R_N peut s'expliquer par une plus grande importance de la recombinaison mixte, comme pour l'aluminium. L'augmentation de R_O s'explique par la gravure du bois par O (absente pour l'aluminium). Il s'agit du régime de gravure.

3. Les pertes d'atomes sont plus importantes sur le bois que sur l'aluminium, à la fois en régime de gravure et en régime de recombinaison. Dans ce dernier régime, comme la rugosité de la surface joue un rôle majeur (voir figure 5.16), les plus fortes valeurs de R_N et R_O s'expliquent sans doute par la plus grande rugosité de la surface de bois, donnant lieu à une plus grande quantité de sites de recombinaison.

CONCLUSION

Ce travail de thèse visait à étudier la dynamique de modification du bois dans les décharges à barrière diélectrique à la pression atmosphérique dans les gaz N_2 et N_2-O_2 . À cet effet, nous avons tenté de corréler les propriétés physico-chimiques du plasma à celles du bois traité par le plasma. Deux types d'essence ont été comparées : un bois de feuillus, l'érable à sucre, et un bois de résineux, l'épinette noire. Plus spécifiquement, le premier objectif de cette thèse était d'*effectuer une étude fondamentale de pointe des propriétés physico-chimiques des DBD dans N_2 et dans N_2-O_2* . Dans ce contexte, à l'aide de diagnostics électriques et spectroscopiques, nous avons pu décrire la transition d'une décharge de Townsend dans N_2 (puissance moyenne dissipée de 7 W), à une décharge filamentaire avec l'ajout d' O_2 dans le mélange gazeux (puissance moyenne dissipée allant jusqu'à 40 W). À partir d'analyses de la structure ro-vibrationnelle de diverses bandes du second système positif de N_2 , nous avons déterminé les températures du gaz allant de 320 K dans une DBD de N_2 à 350 K dans les DBD de N_2-O_2 . Nous avons aussi pu noter une augmentation de la température vibrationnelle de 1920 K dans N_2 à 3500 K dans 25% N_2 -75% O_2 . Dans les plasmas de N_2 , ces températures ont ensuite été utilisées comme paramètres d'entrée d'un modèle collisionnel-radiatif couplé à l'équation de Boltzmann pour les électrons. À partir de ce modèle complémentaire aux mesures, nous avons obtenu des densités électroniques moyennes de l'ordre de 10^8 cm^{-3} et une température électronique d'environ 1 eV. Nous avons aussi noté une forte concentration d'atomes de N (10^{16} cm^{-3}) et de métastables $N_2(A)$ (10^{14} cm^{-3}). Une deuxième mesure de la température électronique a pu être obtenue à partir de l'analyse « manuelle » de l'intensité des bandes du second système positif de l'émission de N_2 . La température électronique passe de 1,2 eV dans N_2 à 3,5 eV dans 25% N_2 -75% O_2 . L'analyse spectroscopique a aussi montré une forte émission de rayonnement UV dans la décharge de N_2 provenant du système NO_γ ; celle-ci chute néanmoins drastiquement lors de l'ajout d' O_2 , ce qui est attribué à la fois à une diminution de la concentration des métastables $N_2(A)$ (d'un facteur d'au moins 3) et de la population de $NO(X)$ (d'un facteur d'au moins 5) qui peuplent l'état excité, ainsi qu'à une désexcitation collisionnelle de l'état excité plus

efficace par O_2 que par N_2 .

À l'évidence, cette thèse de doctorat ouvre la voie à plusieurs autres études complémentaires. Par exemple, dans le cadre de nos travaux sur la caractérisation des DBD, nous avons noté l'importance des réactions de désexcitation collisionnelle sur les diverses intensités du spectre d'émission, en particulier dans les mélanges de N_2-O_2 à la pression atmosphérique. L'inclusion de ces réactions dans les modèles collisionnels-radiatifs, ainsi que la détermination de leur taux de réaction, influencent de façon cruciale l'interprétation des mesures spectroscopiques. Ainsi, il nous semble que le développement futur des diagnostics spectroscopiques à la pression atmosphérique doit nécessairement passer par une meilleure connaissance de ces taux de réaction, sans quoi l'interprétation des résultats se verra toujours limitée. Pour plusieurs bandes de N_2 , ces informations demeurent incomplètes au sein de la littérature.

Une autre limite de la caractérisation du plasma que nous avons effectuée se manifeste par l'acquisition de mesures spectroscopiques intégrées dans le temps et dans l'espace. En effet, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 1, la DBD peut présenter à un temps t des zones spatiales distinctes similaires à celles d'une décharge à courant continu et la nature des espèces générées dans chaque zone peut varier. De plus, l'alternance de phases durant lesquelles la décharge est allumée ou éteinte fait en sorte que nos mesures intégrées dans le temps cachent des informations sur la variation des densités et des températures des espèces entre la phase d'ignition et de relaxation du plasma. La spectroscopie résolue dans le temps et dans l'espace, qui était impossible sur le réacteur industriel peu propice aux diagnostics optiques, permettrait une caractérisation plus approfondie. Par exemple, nos mesures spectroscopiques ont aussi montré la présence d'émission provenant du premier système négatif de l'ion N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$) à 391 nm (figure 5.19a). De plus, lorsqu'on prend le rapport entre l'intensité de l'émission de l'ion à celle de $N_2(C)$ à 395 nm, on peut constater une augmentation de l'intensité relative de N_2^+ avec la concentration d' O_2 (figure 5.19b). Si on suppose que l'ion excité est peuplé par impact électronique direct sur l'état fondamental de N_2 , on obtient la relation suivante pour le rapport d'intensités :

$$\frac{I(N_2^+(B))}{I(N_2(C))} = \frac{Q_{N_2^+(B)} \lambda_{N_2(C)} k_{N_2^+(B)}}{Q_{N_2(C)} \lambda_{N_2^+(B)} k_{N_2(C)}} (T_e), \quad (5.24)$$

ce qui nous permet de calculer le rapport des coefficients d'excitation :

$$\frac{k_{N_2^+(B)}}{k_{N_2(C)}} (T_e) = \frac{I(N_2^+(B)) Q_{N_2(C)} \lambda_{N_2^+(B)}}{I(N_2(C)) Q_{N_2^+(B)} \lambda_{N_2(C)}}. \quad (5.25)$$

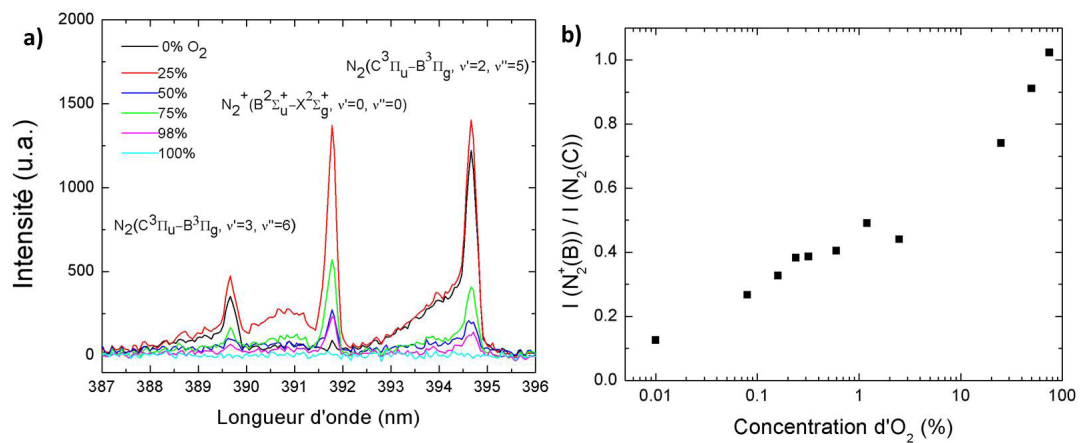


Figure 5.19 : a) Émission de la bande du premier système négatif de N₂⁺ dont la tête se situe à 391 nm. b) Intensité relative des bandes de N₂⁺ à 391 nm à celles de N₂ à 395 nm.

Le rapport théorique des taux de réaction, calculé à partir de ceux de la littérature varie entre $1,0 \times 10^{-4}$ et $1,4 \times 10^{-2}$ pour des températures électroniques allant de 1,2 à 3,5 eV tandis que les mesures expérimentales donnent un rapport allant de $2,0 \times 10^{-2}$ à $2,0 \times 10^{-1}$ pour les mêmes températures électroniques. Ainsi, il est évident que l'ionisation et l'excitation par impact direct des électrons sur l'état fondamental de N₂ ne peut pas expliquer à elle seule le comportement observé et il doit donc y avoir un mécanisme d'excitation supplémentaire. La spectroscopie résolue dans le temps permettrait de constater, par exemple, si l'émission suit ou non le courant de décharge (et donc la densité d'électrons). Si c'était le cas, cela suggérerait que les électrons sont à l'origine de l'excitation, alors que si l'émission est retardée, cela montrerait qu'un mécanisme plus lent (par exemple, via les métastables) contribue aussi à l'excitation.

Le deuxième objectif spécifique de cette étude était de *réaliser une étude fondamen-*

tale de pointe de la dynamique de modification du bois dans des DBD dans N₂ et dans N₂-O₂. Plus précisément, nous désirions identifier la nature ainsi que le rôle des espèces actives du plasma mises en jeu dans ce type de traitement. Dans ce contexte, nos mesures d'angles de contact des surfaces d'érable à sucre avec l'eau ont montré qu'il était possible d'obtenir deux comportements distincts selon la nature du gaz en flux : une surface plus hydrophile après des traitements dans N₂ et une surface plus hydrophobe après des traitements dans N₂-O₂ à différentes concentrations d'O₂. Pour les surfaces traitées dans N₂, une caractérisation de la composition chimique des surfaces a montré une augmentation de la teneur en lignine après le traitement alors qu'une caractérisation de l'anatomie de la surface a permis d'observer une fragilisation de la structure cellulaire ainsi que la gravure de la paroi cellulaire elle-même. En corrélant les résultats de la caractérisation des surfaces avec ceux de la caractérisation de la décharge, nous avons pu attribuer le caractère plus hydrophile des surfaces exposées au plasma de N₂ à la gravure par les espèces O et O₃ générées en post-décharge par les métastables N₂(A) et les photons UV provenant du système NO_γ. Nous avons suggéré un mécanisme de précipitation de la lignine, similaire à celui évoqué lors du blanchiment des pâtes par l'ozone ou par d'autres agents chimiques, par lequel les précipités se forment suite au bris des liaisons éther (C-O-C) liant la lignine à la matrice cellulosique. Dans le cas des surfaces traitées dans N₂-O₂, l'obtention de surfaces plus hydrophobes est liée à une augmentation de la température du gaz et de la puissance dissipée dans la décharge lors de l'ajout du gaz O₂, s'apparentant à un traitement thermique du bois. Les résultats FTIR et XPS de la caractérisation des surfaces traitées corroborent un mécanisme de déacétylation et de dépolymérisation acide des hémicelluloses, suivie par la formation de composés furfural et hydroxyméthylfurfural. La réticulation de ces composés avec la lignine du bois mène ensuite à l'obtention des surfaces hydrophobes. Sur des surfaces d'épinette noire, le traitement thermique dans N₂-O₂ conduit aussi à des surfaces plus hydrophobes, alors que la gravure menant à des surfaces plus hydrophiles, bien que visibles avec de grandes doses d'espèces gravantes (comme dans un générateur d'ozone ou dans un réacteur à basse pression), n'a pas pu être observée suite aux traitements dans la DBD de N₂.

Nous pensons que ce travail ouvre plusieurs avenues futures pour le traitement du

bois par plasma. D'abord, il remplit un « trou » dans la littérature en liant spécifiquement les changements physico-chimiques des surfaces de bois traitées aux propriétés physico-chimiques du plasma, ce qui n'avait pas été fait dans le passé. Par conséquent, cela permet de situer les études paramétriques relevées dans la revue de littérature (voir section 1.3) dans un contexte scientifique d'études fondamentales des interactions plasma-bois. Par exemple, notre revue d'études de la mouillabilité des surfaces de bois avait montré qu'il était possible d'obtenir des surfaces plus hydrophiles lorsque l'échantillon est traité directement dans la DBD (voir tableau 1.IV) et ce, dans une vaste gamme de conditions opératoires (gaz utilisé, essence de bois, temps de traitement, etc.). On peut se demander si les surfaces hydrophiles observées dans la littérature ne seraient pas toutes ou en partie dues à la gravure du bois par les ions du plasma qui devraient être en quantité plus importante lorsque le traitement a lieu à proximité des électrodes. Une analyse des surfaces similaire à celle que nous avons effectuée par FTIR, XPS et MEB permettrait de mettre en évidence les changements chimiques et anatomiques provenant d'une telle gravure. En ce sens, notre travail permet aussi d'identifier les signes particuliers à reconnaître dans l'analyse des spectres FTIR et XPS lorsqu'il est question de traitement du bois par plasma.

Finalement, notre étude de l'interaction entre les surfaces de bois et les espèces atomiques N et O produites dans la post-décharge en flux de plasmas N_2-O_2 à pression réduite a montré deux régimes distincts de perte de ces atomes sur les surfaces de bois : un régime de recombinaison à des concentrations d' O_2 inférieures à 1% et un régime de gravure par O à des concentrations d' O_2 supérieures à 1%. En régime de recombinaison, les pertes relatives de N et de O diminuent avec le % O_2 , ce qui indique une compétition entre N, O et O_2 pour les sites d'absorption. En régime de gravure, les pertes relatives des deux espèces atomiques augmentent avec le % O_2 . Pour les atomes de O, ceci est dû aux recombinaisons gravantes sur la surface de bois, alors que pour les atomes de N, la recombinaison mixte formant un produit NO en phase gazeuse pourrait expliquer l'augmentation des pertes, considérant que le NO en phase gazeuse réagit avec les atomes de N en phase gazeuse pour former N_2 et O.

Durant notre prise de mesures, nous avons remarqué un chauffage notable des sur-

faces de bois (jusqu'à 50°C) après l'exposition à la post-décharge. Ainsi, il serait intéressant de corréler les mesures de densités d'atomes perdus à une mesure de la température du substrat afin d'évaluer l'influence de la température sur la recombinaison et sur la gravure. Une telle mesure de la température présente toutefois certains défis. Par exemple, l'utilisation d'un thermocouple dans l'enceinte serait intrusive : les atomes pourraient se recombinaison de façon préférentielle sur le thermocouple. Nous pourrions aussi déterminer la température rotationnelle à l'aide des bandes d'émission de N_2 ou NO , mais il n'est pas certain que celle-ci soit la même que la température du gaz puisqu'à pression réduite, l'équilibre translation-rotation n'est pas assuré à cause des collisions moins fréquentes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Schütze, J. Jeong, S. Babayan, J. Park, G. Selwyn, and R. Hicks. The atmospheric-pressure plasma jet : A review and comparison to other plasma sources. *IEEE Trans. on Plasma Science*, 1998.
- [2] A. Fridman, A. Chirokov, and A. Gutsol. Non-thermal atmospheric pressure discharges. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 38 :R1–R24, 2005.
- [3] U. Kogelschatz. Dielectric-barrier discharges : Their history, discharge physics, and industrial applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 23 :1–46, 2003.
- [4] H.-E. Wagner, R. Brandenburg, K.V. Kozlov, A. Sonnenfeld, P. Michel, and J.F. Behnke. The barrier discharge : basic properties and applications to surface treatment. *Vacuum*, 71 :417–436, 2003.
- [5] M. Laroussi and T. Akan. Arc-free atmospheric pressure cold plasma jets : A review. *Plasma Processes and Polymers*, 4 :777–788, 2007.
- [6] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, and P. Leprince. Atmospheric pressure plasmas : A review. *Spectrochimica Acta Part B*, 61 :2–30, 2006.
- [7] L. Podgorski and M. Roux. Wood modification to improve the durability of coatings. *Surface Coatings International*, 12 :590–596, 1999.
- [8] João Custódio, James Broughton, Helena Cruz, and Pat Winfield. Activation of timber surfaces by flame and corona treatments to improve adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 29(2) :167–172, 2009.
- [9] Menandro N. Acda, Edgar E. Devera, Rico J. Cabangon, and Henry J. Ramos. Effects of plasma modification on adhesion properties of wood. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2011.

- [10] Frédéric Busnel, Vincent Blanchard, Julien Prégent, Luc Stafford, Bernard Riedl, Pierre Blanchet, and Andranik Sarkissian. 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*, 24(8-10) :1401–1413, 2010.
- [11] F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, and P. Ségur. Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 47 :1–10, 2009.
- [12] R. Brandenburg, V.A. Maiorov, Y.B. Golubovskii, H.E. Wagner, J. Behnke, and J.F. Behnke. Diffuse barrier discharges in nitrogen with small admixtures of oxygen : discharge mechanism and transition to the filamentary regime. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 38 :2187–2197, 2005.
- [13] A. Fahn. *Plant Anatomy*. Pergamon Press, 1990.
- [14] J.F. Siau. *Wood : Influence of moisture on physical properties*. Virginia Polytechnic Institute and State University, 1995.
- [15] T. Stevanovic and D. Perrin. *Chimie du bois*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2009.
- [16] R. M. Rowell. *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2013.
- [17] Bruno Esteves and Helena Pereira. Wood modification by heat treatment : A review. *BioResources*, 4(1) :370–404, 2008.
- [18] Erich Adler. Lignin chemistry—past, present and future. *Wood Science and Technology*, 11(3) :169–218, 1977.
- [19] A.J. Panshin and C. de Zeeuw. *Textbook of wood technology*. McGraw-Hill Book Co., 1980.

- [20] Haiping Yang, Rong Yan, Hanping Chen, Dong Ho Lee, and Chuguang Zheng. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12–13) :1781 – 1788, 2007.
- [21] Jean-Loup Delcroix and Abraham Bers. *Physique des plasmas*. InterÉditions/CNRS Éditions, Paris, 1994.
- [22] F. Massines and G. Gouda. A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary, homogeneous and glow discharges in helium at atmospheric pressure. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 31 :3411–3420, 1998.
- [23] G. Borcia, C.A. Anderson, and N.M.D. Brown. Dielectric barrier discharge for surface treatment : application to selected polymers in film and fibre form. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 12 :335–344, 2003.
- [24] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, and S. Okazaki. Stable glow plasma at atmospheric pressure. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 21 :838–840, 1988.
- [25] J.R. Roth. Aerodynamic flow acceleration using paraelectric and peristaltic electrohydrodynamic effects of a one atmosphere uniform glow discharge plasma. *Phys. Plasmas*, 10 :2117–2127, 2003.
- [26] F. Massines, N Gherardi, N. Naude, and P. Ségur. Glow and townsend dielectric barrier discharge in various atmosphere. *Plasma Phys. Control. Fusion*, 47 :B577–B588, 2005.
- [27] F. Massines, P. Ségur, N. Gherardi, C. Khamphan, and A. Ricard. Physics and chemistry in a glow dielectric barrier discharge at atmospheric pressure : diagnostics and modelling. *Surface and Coatings Technology*, pages 174–175, 2003.
- [28] Yu B Golubovskii, V A Maiorov, P Li, and M Lindmayer. Effect of the barrier material in a townsend barrier discharge in nitrogen at atmospheric pressure. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39(8) :1574, 2006.

- [29] S Suzuki and H Itoh. Gradual increase in secondary ionization coefficient γ and charge accumulation on a dielectric electrode during dbd with repeated breakdown. *Plasma Sources Science and Technology*, 24(5) :055016, 2015.
- [30] K. Wu and L.A. Dissado. Model for electrical tree initiation in epoxy resin. *IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation*, 12 :655–669, 2005.
- [31] J.R. Roth, J. Rahel, X. Dai, and D.M. Sherman. The physics and phenomenology of one atmosphere uniform glow discharge plasma (oaugdp) reactors for surface treatment applications. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 38 :555–567, 2005.
- [32] N. Naudé, C. Bouzidi, M. Dang Van Sung Mussard, L. Puechagut, A. Belinger, P. Ségur, and N. Gherardi. Atmospheric pressure townsend discharges in nitrogen with small admixtures of oxygen : discussion on the origin of the memory effect. In *31st ICPIG*, 2013.
- [33] R Brandenburg, M Bogaczyk, H Höft, S Nemschokmichal, R Tschiersch, M Kettlitz, L Stollenwerk, T Hoder, R Wild, KD Weltmann, et al. Novel insights into the development of barrier discharges by advanced volume and surface diagnostics. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 46(46) :464015, 2013.
- [34] Mohamed Chérif Bouzidi. *Étude d'une décharge à barrière diélectrique (DBD) homogène dans l'azote à pression atmosphérique : effet mémoire et optimisation du transfert de puissance*. PhD thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2013.
- [35] J. Marbach, F. X. Bronold, and H. Fehske. Resonant charge transfer at dielectric surfaces. *The European Physical Journal D*, 66(4) :1–12, 2012.
- [36] Et-touhami Es-Sebbar. *Étude électrique et analyse par fluorescence induite par laser des décharges de Townsend à la pression atmosphérique dans N₂, N₂/N₂O et N₂/O₂*. PhD thesis, Toulouse 3, 2007.

- [37] Xiaoxi Duan, Feng He, and Jiting Ouyang. Uniformity of a dielectric barrier glow discharge : experiments and two-dimensional modeling. *Plasma Sources Science and Technology*, 21(1) :015008, 2012.
- [38] Shao-Wei Xu, Feng He, Yu Wang, Lulu Li, and Ji-Ting Ouyang. Effect of volume and surface charges on discharge structure of glow dielectric barrier discharge. *Physics of Plasmas*, 20(8), 2013.
- [39] H Höft, M Kettlitz, M M Becker, T Hoder, D Loffhagen, R Brandenburg, and K-D Weltmann. Breakdown characteristics in pulsed-driven dielectric barrier discharges : influence of the pre-breakdown phase due to volume memory effects. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 47(46) :465206, 2014.
- [40] R. Mahlberg, H.E.-M. Niemi, F. Denes, and R.M. Rowell. Effect of oxygen and hexamethyldisiloxane plasma on morphology, wettability and adhesion properties of polypropylene and lignocellulosics. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 18 :283–297, 1998.
- [41] Laurence Podgorski, Bruno Chevet, Ludivine Onic, and André Merlin. Modification of wood wettability by plasma and corona treatments. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 20 :103–111, 2000.
- [42] P. Rehn and W. Viöl. Dielectric barrier discharge treatments at atmospheric pressure for wood surface modification. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 61 :145–150, 2003.
- [43] Arndt Wolkenhauer, Georg Avramidis, Evelyn Hauswald, Holger Militz, and Wolfgang Viöl. Plasma treatment of wood–plastic composites to enhance their adhesion properties. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 22(16) :2025–2037, 2008.
- [44] Georg Avramidis, Evelyn Hauswald, Andrey Lyapin, Holger Militz, Wolfgang Viöl, and Arndt Wolkenhauer. Plasma treatment of wood and wood-based mate-

- rials to generate hydrophilic or hydrophobic surface characteristics. *Wood Material Science and Engineering*, 4(1-2) :52–60, 2009.
- [45] Mihai Asandulesa, Ionut Topala, and Nicoleta Dumitrascu. Effect of helium dbd plasma treatment on the surface of wood samples. *Holzforschung*, 64(2), 2010.
- [46] E. Lecoq, F. Clément, E. Panousis, J. F. Loiseau, B. Held, A. Castetbon, and C. Guimon. Pinus pinaster surface treatment realized in spatial and temporal after-glow dbd conditions. *The European Physical Journal Applied Physics*, 42(1) :47–53, 2008.
- [47] A. Wolkenhauer, G. Avramidis, E. Hauswald, H. Miltz, and W. Viöl. Sanding vs. plasma treatment of aged wood : A comparison with respect to surface energy. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 29(1) :18–22, 2009.
- [48] Guillermo Toriz, Milagros G. Gutiérrez, Víctor González-Alvarez, Anne Wendel, Paul Gatenholm, and Alvaro de J. Martínez-Gómez. Highly hydrophobic wood surfaces prepared by treatment with atmospheric pressure dielectric barrier discharges. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 22(16) :2059–2078, 2008.
- [49] A. R. Denes, A. Mandla, R.R. Tshabalala, F. Denes, and R.A. Young. Hexamethyldisiloxane-plasma coating of wood surfaces for creating water repellent characteristics. *Holzforschung*, 53 :318–326, 1999.
- [50] Olivier Levasseur, Luc Stafford, Nicolas Gherardi, Nicolas Naudé, Vincent Blanchard, Pierre Blanchet, Bernard Riedl, and Andranik Sarkissian. Deposition of hydrophobic functional groups on wood surfaces using atmospheric-pressure dielectric barrier discharge in helium-hexamethyldisiloxane gas mixtures. *Plasma Processes and Polymers*, 9(11-12) :1168–1175, 2012.
- [51] Jean-Michel Hardy, Olivier Levasseur, Mirela Vlad, Luc Stafford, and Bernard Riedl. Surface free radicals detection using molecular scavenging method on

- black spruce wood treated with cold, atmospheric-pressure plasmas. *Applied Surface Science*, 359 :137–142, 2015.
- [52] Lothar Klarhöfer, Wolfgang Viöl, and Wolfgang Maus-Friedrichs. Electron spectroscopy on plasma treated lignin and cellulose. *Holzforschung*, 64(3), 2010.
- [53] C.M.G. Carlsson and G. Ström. Reduction and oxidation of cellulose surfaces by means of cold plasma. *Langmuir*, 7 :2492–2497, 1991.
- [54] G. Avramidis, L. Klarhöfer, W. Maus-Friedrichs, H. Militz, and W. Viöl. Influence of air plasma treatment at atmospheric pressure on wood extractives. *Polymer Degradation and Stability*, 97(3) :469 – 471, 2012.
- [55] A. Jamali and P. D. Evans. Etching of wood surfaces by glow discharge plasma. *Wood Science and Technology*, 45(1) :169–182, 2010.
- [56] N. Naudé, J.P. Cambronne, N. Gherardi, and F. Massines. Electrical model and analysis of the transition from an atmospheric pressure townsend discharge to a filamentary discharge. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 38 :530–538, 2005.
- [57] Q. Wang, F. Doll, V.M. Donnelly, D.J. Economou, N. Sadeghi, and G.F. Franz. Experimental and theoretical study of the effect of gas flow on gas temperature in an atmospheric pressure microplasma. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 40 :4202–4211, 2007.
- [58] M. Capitelli and C.M. Ferreira. *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases*. Springer, Berlin, 2000.
- [59] Derek G. Dorris, Gilles M. and Gray. The surface analysis of paper and wood fibers by esca - electron spectroscopy for chemical analysis - i. applications to cellulose and lignin.
- [60] M. K. Boudam, B. Saoudi, M. Moisan, and A. Ricard. Characterization of the flowing afterglows of an n_2 - o_2 reduced-pressure discharge : setting the operating

- conditions to achieve a dominant late afterglow and correlating the $n\beta$ uv intensity variation with the n and o atom densities. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(6) :1694–1711, 2007.
- [61] Pavlo Bekhta and Peter Niemz. Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood. *Holzforschung*, 57(5) :539–546, 2003.
- [62] F.D. Egitto and L.J. Matienzo. Plasma modification of polymer surfaces for adhesion improvement. *IBM j. Res. Develop.*, 38(4) :423–439, 1994.
- [63] Dirk Hegemann, Herwig Brunner, and Christian 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*, 208 :281–286, 2003.
- [64] Yu Akishev, M. Grushin, N. Dyatko, I. Kochetov, A. Napartovich, N. Trushkin, Tran Minh Duc, and S. Descours. Studies on cold plasma–polymer surface interaction by example of pp- and pet-films. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 41(23) :235203, 2008.
- [65] İsmail Aydin. Activation of wood surfaces for glue bonds by mechanical pretreatment and its effects on some properties of veneer surfaces and plywood panels. *Applied Surface Science*, 233(1-4) :268–274, 2004.
- [66] J Afonso Ferreira, L Stafford, R Leonelli, and A Ricard. Electrical characterization of the flowing afterglow of n_2 and n_2/o_2 microwave plasmas at reduced pressure. *Journal of Applied Physics*, 115(16) :163303, 2014.
- [67] Kinga Kutasi, Bachir Saoudi, Carlos D Pintassilgo, Jorge Loureiro, and Michel Moisan. Modelling the low-pressure n_2 - o_2 plasma afterglow to determine the kinetic mechanisms controlling the uv emission intensity and its spatial distribution for achieving an efficient sterilization process. *Plasma Processes and Polymers*, 5(9) :840–852, 2008.

- [68] Oskar Faix. Classification of lignins from different botanical origins by ft-ir spectroscopy. *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 45(s1) :21–28, 1991.
- [69] G Papp, E Barta, E Preklet, L Tolvaj, O Berkesi, T Nagy, and S Szatmári. Changes in drift spectra of wood irradiated by uv laser as a function of energy. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 173(2) :137–142, 2005.
- [70] José Rodrigues, Oskar Faix, and Helena Pereira. Determination of lignin content of eucalyptus globulus wood using ftir spectroscopy. *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 52(1) :46–50, 1998.
- [71] KT Rinne, T Boettger, Neil J Loader, I Robertson, VR Switsur, and John S Waterhouse. On the purification of α -cellulose from resinous wood for stable isotope (h, c and o) analysis. *Chemical Geology*, 222(1) :75–82, 2005.
- [72] Krista Koljonen, Monika Österberg, Marjatta Kleen, Agneta Fuhrmann, and Per Stenius. Precipitation of lignin and extractives on kraft pulp : effect on surface chemistry, surface morphology and paper strength. *Cellulose*, 11(2) :209–224, 2004.
- [73] Carmen G Boeriu, Dominique Bravo, Richard JA Gosselink, and Jan EG van Dam. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. *Industrial crops and products*, 20(2) :205–218, 2004.
- [74] Hind A Al-Abadleh and VH Grassian. Ft-ir study of water adsorption on aluminum oxide surfaces. *Langmuir*, 19(2) :341–347, 2003.
- [75] Michelle Foster, Melinda Furse, and Devon Passno. An ftir study of water thin films on magnesium oxide. *Surface science*, 502 :102–108, 2002.
- [76] G Papp, E Preklet, B Košíková, E Barta, L Tolvaj, J Bohus, S Szatmári, and O Berkesi. Effect of uv laser radiation with different wavelengths on the spectrum of

- lignin extracted from hard wood materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 163(1) :187–192, 2004.
- [77] RG Zhabankov, SP Firsov, DK Buslov, NA Nikonenko, MK Marchewka, and H Rajczak. Structural physico-chemistry of cellulose macromolecules. vibrational spectra and structure of cellulose. *Journal of molecular structure*, 614(1) :117–125, 2002.
- [78] AR Cotrim, A Ferraz, AR Gonçalves, FT Silva, and RE Bruns. Identifying the origin of lignins and monitoring their structural changes by means of ftir-pca and-simca. *Bioresource Technology*, 68(1) :29–34, 1999.
- [79] Qian Liu, Shurong Wang, Yun Zheng, Zhongyang Luo, and Kefa Cen. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using tg-ftir analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(1) :170–177, 2008.
- [80] KK Pandey. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by ftir spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 71(12) :1969–1975, 1999.
- [81] B Scholze and D Meier. Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). part i. py-gc/ms, ftir, and functional groups. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60(1) :41–54, 2001.
- [82] Eduard Gilli, Franz Schmied, Stefan Diebald, Andrew T Horvath, Christian Teichert, and Robert Schennach. Analysis of lignin precipitates on ozone treated kraft pulp by ftir and afm. *Cellulose*, 19(1) :249–256, 2012.
- [83] Natalia Maximova, Monika Österberg, Janne Laine, and Per Stenius. The wetting properties and morphology of lignin adsorbed on cellulose fibres and mica. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 239(1) :65–75, 2004.

- [84] NA Mamleeva, GE Abrosimova, AN Kharlanov, and VV Lunin. Transformation of wood during ozonization in the presence of hydrogen peroxide. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 87(7) :1102–1107, 2013.
- [85] NA Mamleeva, AN Kharlanov, AV Fionov, and VV Lunin. Ozonation of deciduous wood in the presence of hydrogen peroxide. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 85(10) :1729–1736, 2011.
- [86] NA Mamleeva, AN Kharlanov, and VV Lunin. Delignification of deciduous wood under the action of hydrogen peroxide and ozone. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 87(1) :28–34, 2013.
- [87] Diane Schorr, Papa Niokhor Diouf, and Tatjana Stevanovic. Evaluation of industrial lignins for biocomposites production. *Industrial Crops and Products*, 52 :65–73, 2014.
- [88] J Sealey and Arthur J Ragauskas. Residual lignin studies of laccase-delignified kraft pulps. *Enzyme and Microbial Technology*, 23(7) :422–426, 1998.
- [89] T Haensel, A Comouth, P Lorenz, SI-U Ahmed, S Krischok, N Zydziak, A Kauffmann, and JA Schaefer. Pyrolysis of cellulose and lignin. *Applied Surface Science*, 255(18) :8183–8189, 2009.
- [90] Carmen-Mihaela Popescu, Carmen-Mihaela Tibirna, and Cornelia Vasile. Xps characterization of naturally aged wood. *Applied Surface Science*, 256(5) :1355–1360, 2009.
- [91] G Sinn, A Reiterer, and SE Stanzl-Tschegg. Surface analysis of different wood species using x-ray photoelectron spectroscopy (xps). *Journal of materials science*, 36(19) :4673–4680, 2001.
- [92] Gabriel P López, David G Castner, and Buddy D Ratner. Xps o 1s binding energies for polymers containing hydroxyl, ether, ketone and ester groups. *Surface and interface analysis*, 17(5) :267–272, 1991.

- [93] Y Sun, M Royer, PN Diouf, and T Stevanovic. Chemical changes induced by high-speed rotation welding of wood—application to two canadian hardwood species. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 24(8-10) :1383–1400, 2010.
- [94] N. Gherardi, G. Gouda, E. Gat, A. Ricard, and F. Massines. Transition from glow silent discharge to micro-discharges in nitrogen gases. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 9 :340–346, 2000.
- [95] VM Donnelly and MV Malyshev. Diagnostics of inductively coupled chlorine plasmas : Measurements of the neutral gas temperature. *Applied Physics Letters*, 77 :2467, 2000.
- [96] Viorel Poenariu, Michael R Wertheimer, and Raymond Bartnikas. Spectroscopic diagnostics of atmospheric pressure helium dielectric barrier discharges in divergent fields. *Plasma Processes and Polymers*, 3(1).
- [97] GM Petrov, JP Matte, I Pérès, J Margot, T Sadi, J Hubert, KC Tran, LL Alves, J Loureiro, CM Ferreira, et al. Numerical modeling of a he–n₂ capillary surface wave discharge at atmospheric pressure. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 20(2) :183–207, 2000.
- [98] I.A. Kossyi, A.Y. Kostinsky, A.A. Matveyev, and V.P. Silakov. Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 1 :207–220, 1992.
- [99] M. Šimek, S. Pekárek, and V. Prukner. Ozone production using a power modulated surface dielectric barrier discharge in dry synthetic air. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 32(4) :743–754, 2012.
- [100] J Prégent, L Vandsburger, V Blanchard, P Blanchet, B Riedl, A Sarkissian, and L Stafford. Modification of hardwood samples in the flowing afterglow of n₂–o₂ dielectric barrier discharges open to ambient air. *Cellulose*, 22(5) :3397–3408, 2015.

- [101] Bernard Riedl, Costin Angel, Julien Prégent, Pierre Blanchet, and Luc Stafford. Wood surface modification by atmospheric-pressure plasma and effect on water-borne coating adhesion. *Lignocellulose*, 2 :292–306, 2013.
- [102] Jean-Michel Hardy, Mirela Vlad, Leron Vandsburger, Luc Stafford, and Bernard Riedl. Effect of extractives in plasma modification of wood surfaces. *Surface Innovations*, 3(4) :196–205, 2015.
- [103] Lars Elof Bryne, Jukka Lausmaa, Marie Ernstsson, Finn Englund, and Magnus EP Wålinder. Ageing of modified wood. part 2 : Determination of surface composition of acetylated, furfurylated, and thermally modified wood by xps and tof-sims. *Holzforschung*, 64(3) :305–313, 2010.
- [104] Milojka Gindl, Alexander Reiterer, G Sinn, and SE Stanzl-Tschegg. Effects of surface ageing on wettability, surface chemistry, and adhesion of wood. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 62(4) :273–280, 2004.
- [105] Mohammed Hakkou, Mathieu Pétrissans, André Zoulalian, and Philippe Gérardin. Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis. *Polymer degradation and stability*, 89(1) :1–5, 2005.
- [106] Duygu Kocaefe, Sandor Poncsak, Geneviève Doré, and Ramdane Younsi. Effect of heat treatment on the wettability of white ash and soft maple by water. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 66(5) :355–361, 2008.
- [107] Alfred W Christiansen. How overdrying wood reduces its bonding to phenol-formaldehyde adhesives : a critical review of the literature. part i. physical responses. *Wood and Fiber Science*, 22(4) :441–459, 1990.
- [108] RM Nussbaum. Natural surface inactivation of scots pine and norway spruce evaluated by contact angle measurements. *European Journal of Wood and Wood Products*, 57(6) :419–424, 1999.

- [109] Philippe Gérardin, Marko Petrič, Mathieu Petrissans, Jacques Lambert, and Jean Jacques Ehrhardt. Evolution of wood surface free energy after heat treatment. *Polymer degradation and stability*, 92(4) :653–657, 2007.
- [110] G Nguila Inari, M Petrissans, J Lambert, JJ Ehrhardt, and P Gérardin. Xps characterization of wood chemical composition after heat-treatment. *Surface and interface analysis*, 38(10) :1336–1342, 2006.
- [111] Vu Manh Tuong and Jian Li. Changes caused by heat treatment in chemical composition and some physical properties of acacia hybrid sapwood. *Holzforschung*, 65 :67–72, 2011.
- [112] Jean-Jacques Weiland and René Guyonnet. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using drift spectroscopy. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 61(3) :216–220, 2003.
- [113] BF Tjeerdsma, M Boonstra, A Pizzi, P Tekely, and H Militz. Characterisation of thermally modified wood : molecular reasons for wood performance improvement. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 56(3) :149–153, 1998.
- [114] David Staack, Bakhtier Farouk, Alexander F Gutsol, and Alexander A Fridman. Spectroscopic studies and rotational and vibrational temperature measurements of atmospheric pressure normal glow plasma discharges in air. *Plasma Sources Science and Technology*, 15(4) :818, 2006.
- [115] B Eliasson, M Hirth, and U Kogelschatz. Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 20(11) :1421, 1987.
- [116] Dietrich Fengel and Gerd Wegener. *Wood : chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter, 1983.
- [117] M.J Boonstra, J.F Rijdsdijk, C Sander, E Kegel, B Tjeerdsma, H Militz, J van Acker, and M Stevens. MICROSTRUCTURAL AND PHYSICAL ASPECTS

OF HEAT TREATED WOOD : PART 2. HARDWOODS . *Maderas. Ciencia y tecnologÃa*, 8 :209 – 218, 00 2006.

- [118] Alfred W Christiansen. How overdrying wood reduces its bonding to phenol-formaldehyde adhesives : a critical review of the literature. part i. physical responses. *Wood and Fiber Science*, 22(4) :441–459, 2007.
- [119] T Nguyen and WE Johns. The effects of aging and extraction on the surface free energy of douglas fir and redwood. *Wood Science and Technology*, 13(1) :29–40, 1979.
- [120] GI Mantanis and RA Young. Wetting of wood. *Wood science and Technology*, 31(5) :339–353, 1997.
- [121] WE Hillis. Distribution, properties and formation of some wood extractives. *Wood Science and Technology*, 5(4) :272–289, 1971.
- [122] Roger C Pettersen. The chemical composition of wood. *The chemistry of solid wood*, 207 :57–126, 1984.
- [123] Y. Pancheshnyi, S.M. Starikovskaia, and A.Y. Starikovskii. Collisional deactivation of $n_2(c^3\pi_u)$ states by n_2 and o_2 . *Chem. Phys.*, 262 :347–357, 2000.
- [124] F. Valk, M. Aints, P. Paris, T. Plank, J. Maksimov, and A. Tamm. Measurement of collisional quenching rate of nitrogen states $n_2(c, v= 0)$ and $n_2^+ (b, v=0)$. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43(38) :385202, 2010.
- [125] Giorgio Dilecce. Optical spectroscopy diagnostics of discharges at atmospheric pressure. *Plasma Sources Science and Technology*, 23(1) :015011, 2014.
- [126] F.R. Gilmore, R.R. Laher, and P.J. Espy. Franck-condon factors, r-centroids, electronic transition moments, and einstein coefficients for many nitrogen and oxygen band systems. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 21(5) :1005–1107, 1992.
- [127] M. Šimek. Optical diagnostics of streamer discharges in atmospheric gases. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 47(46) :463001, 2014.

- [128] G. Dilecce, P.F. Ambricol, and S. De Benedictis. N₂(a) density measurement in a dielectric barrier discharge in n₂ and n₂ with small o₂ admixtures. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 16 :511–522, 2007.
- [129] M Simek. Determination of n₂ (a 3σ_u⁺) metastable density produced by nitrogen streamers at atmospheric pressure : 1. design of diagnostic method. *Plasma Sources Science and Technology*, 12(3) :421, 2003.
- [130] Gui-Bing Zhao, Xudong Hu, Man-Chung Yeung, Ovid A. Plumb, , and Maciej Radosz. Nonthermal plasma reactions of dilute nitrogen mixtures : Nox in nitrogen. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(10) :2315–2323, 2004.
- [131] Baldur Eliasson and Ulrich Kogelschatz. Nonequilibrium volume plasma chemical processing. *Plasma Science, IEEE Transactions on*, 19(6) :1063–1077, 1991.
- [132] Lawrence G. Piper, Lauren M. Cowles, and Wilson T. Rawlins. State to state excitation of no(a) by n₂(a). *The Journal of Chemical Physics*, 85(6) :3369–3378, 1986.
- [133] Et Es-sebbar, N Gherardi, and F Massines. Effects of n₂ o 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*, 46(1) :015202, 2013.
- [134] Michel Moisan, Karim Boudam, Denis Carignan, Danielle Kéroack, Pierre Levif, Jean Barbeau, Jacynthe Séguin, Kinga Kutasi, Benaïssa Elmoualij, Olivier Thellin, 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*, 63(1) :10001, 2013.
- [135] Denis Carignan. Étude de l'influence de la réassociation en surface des atomes n et o sur l'inactivation des spores bactériennes dans une post-décharge n₂-o₂ basse pression en flux. 2013.

- [136] Vasco Guerra, Paulo A Sá, and Jorge Loureiro. Nitrogen pink afterglow : the mystery continues. In *Journal of Physics : Conference Series*, volume 63, page 012007. IOP Publishing, 2007.
- [137] André Ricard, Soo-ghee Oh, and Vasco Guerra. Line-ratio determination of atomic oxygen and metastable absolute densities in an rf nitrogen late afterglow. *Plasma Sources Science and Technology*, 22(3) :035009, 2013.
- [138] A Ricard, M Moisan, and S Moreau. Determination, through titration with no, of the concentration of oxygen atoms in the flowing afterglow of ar-o₂ and n₂-o₂ plasmas used for sterilization purposes. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 34(8) :1203, 2001.
- [139] SE Babayan, G Ding, and RF Hicks. Determination of the nitrogen atom density in the afterglow of a nitrogen and helium, nonequilibrium, atmospheric pressure plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 21(4) :505–521, 2001.
- [140] H Zerrouki, A Ricard, and JP Sarrette. Determination of n and o-atom and n₂ (a) metastable molecule densities in the afterglows of n₂ and n₂-o₂ microwave discharges. *Contributions to Plasma Physics*, 53(8) :599–604, 2013.
- [141] P Merel, M Tabbal, M Chaker, M Moisan, and A Ricard. Influence of the field frequency on the nitrogen atom yield in the remote plasma of an high frequency discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, 7(4) :550, 1998.
- [142] VĚRA MAZÁNKOVÁ and FRANTIŠEK KRČMA. Influence of oxygen traces on recombination processes in nitrogen post-discharge. *Chem. Listy*, 102 :s1388–s1393, 2008.
- [143] Namjun Kang, Minwook Lee, André Ricard, and Soo-ghee Oh. Effect of controlled o₂ impurities on n₂ afterglows of rf discharges. *Current Applied Physics*, 12(6) :1448–1453, 2012.

- [144] Petr Vašina, Vít Kudrle, Antonín Tálský, Pavel Botoš, Martina Mrázková, and Marcel Meško. Simultaneous measurement of n and o densities in plasma afterglow by means of no titration. *Plasma Sources Science and Technology*, 13(4) :668, 2004.
- [145] André Ricard, Julio Henriques, Sarah Cousty, Sandrine Villeger, and Jayr Amorim. Determination of n-, h- and o-atom densities in n₂-h₂ and in n₂-o₂ gas mixtures by optical actinometry in flowing microwave discharges and by no titration in post-discharges. *Plasma Processes and Polymers*, 4(S1) :S965–S968, 2007.
- [146] CD Pintassilgo, J Loureiro, and V Guerra. Modelling of a n₂-o₂ flowing afterglow for plasma sterilization. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 38(3) :417, 2005.
- [147] J Nahomy, CM Ferreira, B Gordiets, D Pagnon, M Touzeau, and M Vialle. Experimental and theoretical investigation of a n₂-o₂ dc flowing glow discharge. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 28(4) :738, 1995.
- [148] B Gordiets, CM Ferreira, J Nahorny, D Pagnon, M Touzeau, and M Vialle. Surface kinetics of n and o atoms in discharges. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 29(4) :1021, 1996.
- [149] Luc Stafford, Rohit Khare, Joydeep Guha, Vincent M Donnelly, Jean-Sébastien Poirier, and Joëlle Margot. Recombination of chlorine atoms on plasma-conditioned stainless steel surfaces in the presence of adsorbed cl₂. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(5) :055206, 2009.
- [150] Steven F Adams and Terry A Miller. Surface and volume loss of atomic nitrogen in a parallel plate rf discharge reactor. *Plasma Sources Science and Technology*, 9(3) :248, 2000.