



# Fonctionnalisation de surfaces métalliques par plasmas

Gregory Marcos

## ► To cite this version:

Gregory Marcos. Fonctionnalisation de surfaces métalliques par plasmas : Contributions face aux enjeux sociétaux dans le domaine de l'énergie et des transports. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Lorraine; Institut Jean Lamour, 2022. tel-03865823

**HAL Id: tel-03865823**

**<https://hal.science/tel-03865823>**

Submitted on 22 Nov 2022

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

# HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

---

## FONCTIONNALISATION DE SURFACES MÉTALLIQUES PAR PLASMAS

### Contributions face aux enjeux sociétaux dans le domaine de l'énergie et des transports

---

Présentée par

**Grégory MARCOS**

*Ingénieur de Recherche Hors Classe*

Et soutenue publiquement le 16 novembre 2022 devant le jury composé de :

|                           |                                                        |              |
|---------------------------|--------------------------------------------------------|--------------|
| <b>Angélique BOUSQUET</b> | MCF HDR ICCF, Université Clermont Auvergne             | Rapportrice  |
| <b>Cécile LANGLADE</b>    | Pr LICB, Université de Technologie Belfort Montbéliard | Rapportrice  |
| <b>Luc PICHON</b>         | Pr Institut Pprime, Université de Poitiers             | Rapporteur   |
| <b>Corinne CHAMPEAUX</b>  | Pr IRCER, Université de Limoges                        | Examinatrice |
| <b>Sylvie DESCARTES</b>   | IR HDR LMCS, INSA Lyon                                 | Examinatrice |
| <b>Gérard HENRION</b>     | DR CNRS, IJL, Université de Lorraine                   | Examinateur  |
| <b>Maxime MIKIKIAN</b>    | DR CNRS, GREMI, Université d'Orléans                   | Examinateur  |
| <b>Thierry CZERWIEC</b>   | Pr IJL, Université de Lorraine                         | Parrain      |
| <b>Jacky DULCY</b>        | IR CNRS                                                | Invité       |
| <b>Pascal LAMESLE</b>     | Directeur Scientifique et Technique IRT M2P            | Invité       |





*A mes parents  
A ma sœur, à mon beau-frère  
A mes neveux et nièces  
A mes étoiles qui brilleront toujours  
A mes fidèles amis*

*Tant qu'il nous échappe un objet convoité semble à tous préférable et, quand nous  
l'obtenons, vers un autre aussitôt va notre avidité.  
Toujours béants par la même soif de vivre obsédés !*

Lucrèce, De Natura Rerum (livre III), quelques années avant J.C...



# TABLE DES MATIÈRES

---

|                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| REMERCIEMENTS .....                                                                                  | 7  |
| LISTE DES FIGURES .....                                                                              | 9  |
| INTRODUCTION .....                                                                                   | 11 |
| Avant-propos .....                                                                                   | 11 |
| Plan du mémoire .....                                                                                | 13 |
| Références de l'introduction .....                                                                   | 14 |
| CHAPITRE I                                                                                           |    |
| DOSSIER ADMINISTRATIF .....                                                                          | 15 |
| I.1 Curriculum Vitae .....                                                                           | 15 |
| I.2 Activités pédagogiques détaillées .....                                                          | 18 |
| I.3 Activités administratives et collectives .....                                                   | 21 |
| I.4 Thèses codirigées ou pour lesquelles j'ai été fortement impliqué .....                           | 22 |
| I.5 Post-doctorants encadrés .....                                                                   | 23 |
| I.6 Masters 2 dirigés .....                                                                          | 23 |
| CHAPITRE II                                                                                          |    |
| BILAN DES TRAVAUX DE RECHERCHE .....                                                                 | 25 |
| II.1 Présentation synthétique. Chiffres clés .....                                                   | 25 |
| II.2 Travaux de thèse et études post-doctorales .....                                                | 26 |
| II.3 Activités de recherche à l'IJL .....                                                            | 28 |
| II.3.1 Traitements thermochimiques assistés plasmas d'alliages métalliques .....                     | 28 |
| II.3.2 Animateur de la thématique : structuration de surface des aciers .....                        | 39 |
| CHAPITRE III                                                                                         |    |
| PROJET DE RECHERCHE .....                                                                            | 51 |
| III.1 Axe 1 : Etudes fondamentales pour une meilleure connaissance et maîtrise des traitements ..... | 51 |
| III.1.1 Plasma de nitruration en mode ASPN bipolaire .....                                           | 51 |
| III.1.2 Interface plasma/métal .....                                                                 | 53 |
| III.1.3 L'austénite enrichie à l'azote et au carbone .....                                           | 56 |
| III.2 Axe 2 : Procédés innovants au service d'enjeux sociétaux .....                                 | 56 |
| III.2.1 Procédés duplex : cold-spray et traitements thermochimiques .....                            | 57 |
| III.2.2 Les plasmas ECR d'azote et le stockage de l'hydrogène .....                                  | 59 |
| III.3 Axe 3 : Structuration des surfaces métalliques .....                                           | 61 |
| III.3.1 Vers un meilleur contrôle des surfaces structurées et nitrurées .....                        | 61 |
| III.3.2 Vers de nouvelles approches expérimentales .....                                             | 63 |
| III.3.3 Applications dans le domaine de l'énergie et de l'aéronautique .....                         | 68 |
| III.4 Références du projet de recherche .....                                                        | 72 |
| CHAPITRE IV                                                                                          |    |
| PRODUCTION SCIENTIFIQUE .....                                                                        | 75 |
| IV.1 PUBLICATIONS .....                                                                              | 75 |
| IV.1.1 Publications dans des revues internationales avec comité de lecture .....                     | 75 |
| IV.1.2 Publications dans des revues nationales avec comité de lecture .....                          | 77 |
| IV.1.3 Livres (directeur de publication) .....                                                       | 77 |
| IV.2 COMMUNICATIONS .....                                                                            | 78 |
| IV.2.1 Conférences invitées .....                                                                    | 78 |
| IV.2.2 Séminaires invités .....                                                                      | 78 |
| IV.2.3 Communications orales dans des conférences internationales .....                              | 79 |
| IV.2.4 Communications par affiches dans des conférences internationales .....                        | 83 |
| IV.2.5 Communications orales dans des conférences nationales .....                                   | 86 |
| IV.2.6 Communications par affiches dans des conférences nationales .....                             | 87 |
| IV.2.7 Communications sans comité de lecture .....                                                   | 88 |
| IV.3 RAPPORTS SCIENTIFIQUES OU D'EXPERTISES .....                                                    | 88 |
| IV.4 RAPPORTS DE STAGES ET DE PROJETS (NIVEAU BTS à M2) .....                                        | 89 |

**CHAPITRE V**

|                                                            |     |
|------------------------------------------------------------|-----|
| <b>PUBLICATIONS</b> .....                                  | 93  |
| <b>ANNEXE 1 : LETTRE DE RECOMMANDATION</b> .....           | 167 |
| <b>ANNEXE 2 : SUJET DE THESE</b> .....                     | 171 |
| <b>ANNEXE 3 : AUTORISATION D'INSCRIPTION À L'HDR</b> ..... | 175 |

## REMERCIEMENTS

---

Je tiens d'abord à remercier l'ensemble des membres de mon jury qui m'ont accordé leur confiance en acceptant d'étudier ce manuscrit et, au-delà, d'examiner mon parcours. Ainsi, j'exprime toute ma gratitude à Mmes Angélique Bousquet et Cécile Langlade, ainsi qu'à M. Luc Pichon qui ont rapporté ce travail. Je suis également très reconnaissant envers Mmes Corinne Champeaux et Sylvie Descartes, ainsi que M. Maxime Mikikian pour leur contribution en tant qu'examinateurs. À tous, merci pour ces très riches discussions lors de ma soutenance. Elles nourriront mes réflexions pour les choix et les études futures !

Merci à mon parrain, Thierry Czerwiec, pour son soutien sans faille tout au long de cette aventure. Au fil des années, nous avons forgé un duo que j'apprécie tout particulièrement et que j'aspire à cultiver. J'exprime ma profonde reconnaissance à Gérard Henrion qui, sur bien des aspects, est un modèle pour moi. Merci Gérard pour ta confiance et pour tes encouragements, notamment pour mes responsabilités à venir.

Dans mon jury, j'ai également souhaité la présence de Jacky Dulcy en tant qu'invité. Nos discussions m'apportent énormément, à la lumière de sa très grande expertise en traitements thermochimiques. Je suis très honoré qu'il ait accepté de s'associer à mon travail. Enfin, je remercie Pascal Lamesle, invité également. Depuis quelques années je tisse des liens avec l'IRT M2P, à travers des projets portant sur des problématiques communes. Merci à Pascal de m'avoir ouvert les portes de son institut et de me faire partager ses activités.

Sur mon chemin un peu sinueux, je souhaite remercier celles et ceux qui, avec beaucoup d'humanité et de bienveillance, m'ont offert l'opportunité de réaliser mes premiers travaux de recherche : François Boulanger, Frédérique Zagury, Monique Joly, Catherine Boisson, Sang Hoang, Nicole Meyer, Pierre Ranson, Ahmed Rhallabi, Guy Turban, Albano Cavaleiro et Thierry Belmonte. De l'astrophysique au traitement des surfaces, de la modélisation au développement de procédés, j'ai appris tellement grâce à vous ! Merci pour toutes ces expériences si enrichissantes qui m'ont ouvert l'esprit et enraciné dans cette envie d'épouser une carrière académique.

Ce manuscrit est une synthèse d'une vingtaine d'années de recherches dédiées au développement et à la caractérisation de procédés de traitements de surfaces pour leur apporter des fonctionnalités nouvelles ou optimisées. Ce long parcours a été jalonné de rencontres et de collaborations dont je désire à présent remercier les acteurs.

Au LSGS puis à l'IJL, j'ai tissé au fil des années des liens très étroits avec certains collègues. Ainsi, je tiens à remercier chaleureusement les membres permanents de mon équipe (en plus de ceux déjà cités) : Cédric Noël, Thomas Gries, Julien Martin, Régis Peignier, Robert Hugon, Ludovic de Poucques, Stéphane Cuynet, Mohammed Belmahi, Jamal Bougdira ; les personnels des centres de compétences (parmi eux : Jaafar Ghanbaja, Christine Gendarme, Sylvie Migot, Erwan Etienne, Pascal Boulet, Sébastien Diliberto, Francis Kosior, Olivier Franzin, Pierre Schmitt) ; le service administratif et financier (Séverine Rollet, Sophie Klein, Martine Schneider, Martine Tailleur, Amandine Reiter, Isabelle Fournelle, Valérie Franck, Marine Jacquemin) ; ainsi que Jean-François Pierson, Silvére Barrat, Fabien Capon, David Pilloud, Delphine Renaux, Louise Colin, Sébastien Allain, Jean-Philippe Tinnes, Franck Cleymand, Abdelkrim Redjaimia et Marc Ponçot. Merci à vous tous pour votre concours aux projets, aux études conduites et aux discussions passionnées. L'avenir nous appartient encore : j'espère que nous allons poursuivre avec le même élan ! Une mention très spéciale pour Bernard Dussoubs, Sophie Dhoutaut et Stéphanie Bruyère. Cette liste ne serait pas complète sans la mention de ceux qui sont partis du laboratoire : Henri Michel, Jean-Philippe Bauer, Thérèse Toll Duchanoy, Sylvain Weber, Patrice Poirot et André Mézin. Je pense également avec beaucoup d'émotion à Sandrine Mathieu et Béranger Boreux dont je salue très chaleureusement la mémoire.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont abouti grâce au concours de tous les étudiants que j'ai eu la chance d'encadrer en stage (je ne peux tous vous citer, vous êtes 35 ! , mais le lecteur pourra retrouver vos noms dans les pages suivantes), en thèse (Aurore Andrieux, Mohand Adjemout, Olivier Skiba, Anastasiia Pavlik, Yuan Yuan Guo, Tony Thiriet, Fériel Laourine, Arthur Maizeray, Ronny Jean-Marie Désirée) et en post-doctorat (Svetlana Tsareva, Joris Kadok, Olivier Carrivain, Alexis Garcia Wong, Guillaume le Dain). Une mention spéciale pour Corentin Da Silva Touth avec lequel les heures passées à discuter autour de la SDL resteront gravées dans ma mémoire. Merci à tous pour votre engagement, votre motivation et votre dynamisme ! Je suis fier d'avoir contribué à votre formation.

Ces vingt dernières années furent également riches en collaborations à l'échelle nationale et internationale. Je tiens notamment à remercier Sylvain Philippon, Mamadou Coulibaly, Andréa Capella, Laurent Faure, Michel Gradeck, Guillaume Castanet, Alexandre Labergue, Thierry Grosdidier, Daniel Turover, Valentin Gâté, Stéphane Guilet, Christophe Cardinaud, Aurélie Girard, Christophe Heau, Marie-Pierre Planche, Han Lin, Juan Creus, Philippe Steyer, Sylvain Iseni, Noël Brunetière, Jean Bouyer, Rodrigo Perito Cardoso, Darina Manova et Sonia Brühl.

Mes autres activités m'ont amené à bien des rencontres, que ce soit pour l'enseignement, divers jurys, le réseau des plasmas froids du CNRS, le GDR EMILI, les sociétés savantes (SFP et SFV), l'université de Lorraine. J'adresse à tous mes plus chaleureux remerciements pour tout ce que vous m'avez apporté, que ce soit sur le plan humain, scientifique, pédagogique et administratif. Je n'aurai de cesse que d'encourager mes jeunes collègues à s'engager dans ces actions structurantes de notre communauté.

Pour son suivi et son accompagnement tout au long de ces derniers mois, j'exprime toute ma gratitude à Isabelle Vaillant Maréchal.

Derrière l'ingénieur de recherche, il y a l'homme. Cet homme a la chance d'être entouré d'une famille aimante et extrêmement bienveillante. Je remercie du fond du cœur mes parents, ma sœur, mon beau-frère, ainsi que mes neveux et nièces. Un remerciement tout particulier à ma marraine de cœur, Catherine, qui sait si bien me communiquer ses ondes positives, sa sérénité, son optimisme et sa foi aux lendemains meilleurs. Bien sûr, je n'oublie pas mes fidèles amis. Cynthia, Catherine, Anne et Glen, merci infiniment d'être venus me soutenir ! Je pense également à mon ami Marc, à Frédéric, François, Céline, Jonathan, Rica, Lydie, Anthony, Kelly et Dylan. Et pour finir, une énorme pensée à la SIN Company, fidèle depuis 20 ans.

Mes excuses à celles et ceux que j'aurais oublié de citer, par mégarde, dans ces quelques lignes. Le collectif étant au centre de ma démarche, vous faites bien évidemment partie de ma grande équipe !

# LISTE DES FIGURES

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure 1</b> : répartition des enseignements en fonction du support pédagogique.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 20 |
| <b>Figure 2</b> : réacteur diode (à gauche) et DECR (à droite) utilisés pour la réalisation des traitements thermochimiques. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 29 |
| <b>Figure 3</b> : profils SDL donnant la concentration en carbone et en azote après nitrocarburations de différentes durées à 410 °C sur acier AISI 316L. Un mélange à base de C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> -Ar (1-7,3-20-20 sccm) a été utilisé. Les flèches indiquent les épaisseurs moyennes des couches mesurées. Données issues de la thèse de Y. Guo. [T1].....                                                       | 31 |
| <b>Figure 4</b> : image MEB de la surface d'un acier AISI 316L après une nitruration de 8 h dans le réacteur DECR (à gauche). Evolution temporelle des paramètres de rugosité mesurés par profilométrie tactile (à droite). Conditions de traitements utilisées : mélange N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10 sccm), 400 °C, 600 W de puissance microondes sur les antennes ECR, polarisation de – 100 V. Données issues de la thèse de T. Thiriet [T2]. . | 32 |
| <b>Figure 5</b> : gradients de dureté mesurés sur un alliage binaire Fe-Cr à 1% massique de chrome, après nitruration gazeuse (K <sub>N</sub> de 5 atm <sup>-1/2</sup> ) ou par plasma ECR suivant différentes proportions de mélanges N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> . Données extraites de la thèse d'O. Skiba [T4]. ....                                                                                                                                  | 34 |
| <b>Figure 6</b> : images MEB d'une coupe transverse et de la surface d'un acier AISI 316L nitruré par plasma ECR pendant 37 heures. Conditions utilisées : mélange N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10 sccm), 400 °C, 800 W de puissance microondes, polarisation de – 50 V.....                                                                                                                                                                           | 35 |
| <b>Figure 7</b> : procédé de nitruration par écran actif (ASPN). Vue schématique du concept (à gauche). Implantation dans la chambre du réacteur ECR (à droite) : photo prise au-dessus de l'enceinte. Images issues du rapport [R10].....                                                                                                                                                                                                                   | 37 |
| <b>Figure 8</b> : estimation du gonflement vertical de l'acier à partir de la mesure de l'épaisseur de la couche nitrurée et de l'estimation des déformations élastique et de composition du matériau. Schéma issu de la présentation au congrès A3TS [C121]. ....                                                                                                                                                                                           | 39 |
| <b>Figure 9</b> : principe de la nitruration sélective pour la réalisation d'une structuration positive.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 40 |
| <b>Figure 10</b> : garniture mécanique en SiC (à gauche). Mise en œuvre dans une pompe (à droite). Images tirées du manuscrit de thèse d'A. Andrieux [T3].....                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 41 |
| <b>Figure 11</b> : configuration de structuration optimale composée de motifs triangulaires de taille micrométrique (à gauche). Réalisation par gravure ionique à travers masque sur la surface frottante du rotor de la garniture (à droite). Schéma et photos issus de la thèse d'A. Andrieux [T3]. ....                                                                                                                                                   | 42 |
| <b>Figure 12</b> : profil 2D d'une surface duplex (gravure puis nitruration en configuration W100-D300 ; à gauche). Analyse métallographique d'une coupe transversale de l'échantillon (à droite). Documents issus de la thèse d'A. Pavlik [T5]. ....                                                                                                                                                                                                        | 44 |
| <b>Figure 13</b> : images MEB des surfaces duplex W100-D100 (en haut) et W100-D300 (en bas) après 5000 cycles de frottement à sec. Les aspérités demeurent (à gauche), mais les mécanismes d'usure diffèrent (à droite). Photos issues de la thèse d'A. Pavlik [T5].....                                                                                                                                                                                     | 45 |
| <b>Figure 14</b> : schéma du réacteur ICP/RIE Sentech SI 500S utilisé pour la mise au point des gravures par plasma des aciers. Tiré de la thèse de F. Laourine [T6]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 47 |
| <b>Figure 15</b> : analyses XPS de la surface de Ni pur après gravures plasma en Ar pur et Cl <sub>2</sub> /Ar (à gauche). Caractérisation du plasma Ar/Cl <sub>2</sub> par spectroscopie optique d'émission lors de la gravure du Ni (à droite). Les flèches montrent la position théorique des raies d'émission du Ni. Données issues de la thèse de F. Laourine [T6].....                                                                                 | 48 |
| <b>Figure 16</b> : image MEB de la surface gravée de l'acier 4441. Les motifs obtenus mesurent 8 microns de large et 2,5 microns de profondeur.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 49 |



|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure 17</b> : fonctionnement du réacteur de l'IRT en mode ASPN bipolaire. Train d'impulsions de tension appliqué sur la grille (en haut à gauche). Bias imposé sur le porte-échantillons (en bas à gauche). Schéma simplifié du réacteur (au centre). Mesures du courant sur le porte-échantillons (à droite). .....   | 52 |
| <b>Figure 18</b> : analyse SDL d'un échantillon en acier AISI 316L nitruré en mode ASPN unipolaire sous mélange $N_2/H_2$ à 0,5 mbar et 400 °C pendant 6 heures. ....                                                                                                                                                       | 54 |
| <b>Figure 19</b> : couche d'oxyde révélée par STEM-HAADF pour l'échantillon W100-D100 (à gauche) et W100-D300 (à droite). Images tirées du manuscrit de thèse d'A. Pavlik [T5]. ....                                                                                                                                        | 55 |
| <b>Figure 20</b> : analyse au MEB-EDS de poudres MOF MIL-53(Al) après essai de nitruration d'1,5 h par plasma ECR en mélange $N_2/H_2$ (90/10 sccm), 300 °C, polarisation de – 50 V. L'analyse EDS montre la présence d'azote dans les poudres (à droite). Images tirées du rapport de stage de D. Ben Mouhoub [RS41]. .... | 61 |
| <b>Figure 21</b> : comparaison de l'évolution de la surrection expérimentale ( $\Delta z_{exp}$ ) et calculée ( $\Delta z_{pl}$ ) dans une approche élasto-plastique en fonction du rapport a/b. Graphe issu du rapport de stage de J. Schmitt [RS32]. ....                                                                 | 62 |
| <b>Figure 22</b> : extrémité de la source ICP montée dans le réacteur ECR. Elle fait face à un échantillon en acier AISI 316L pour essai de traitement de nitruration localisé. ....                                                                                                                                        | 66 |
| <b>Figure 23</b> : réseaux de microdécharges sur wafer de silicium montés sur un bloc de cuivre permettant le refroidissement (à gauche). Montage pour essais de nitruration sur acier AISI 316L dans le réacteur ECR (au centre). Halo formé de nanoparticules sur l'échantillon après nitruration (à droite). ....        | 67 |
| <b>Figure 24</b> : analyse au MET-EDS d'un fragment issu de la surface de l'acier après test de nitruration en plasma $N_2/H_2$ produit par des micro-décharges. Image en champs clair (à gauche) et cartographies en éléments chimiques Fe et N (au centre et à droite). ....                                              | 68 |

# INTRODUCTION

---

## Avant-propos

J'ai choisi d'écrire ces premières lignes de mon manuscrit d'Habilitation à Diriger les Recherches en me référant aux travaux d'Audrey Chatain [1]. Audrey a effectué sa thèse dans deux laboratoires : le LATMOS à Paris Saclay et le LPP à l'Ecole Polytechnique. Son sujet concernait l'étude des interactions entre les aérosols organiques et le plasma présent dans l'ionosphère de Titan, la plus grande lune de Saturne. Le lecteur qui connaît mes activités de recherche doit, à première vue, se questionner sur ce choix qui peut paraître énigmatique car éloigné de mes centres d'intérêt. C'est tout le contraire. Citer les travaux d'Audrey est pour moi une façon originale et pertinente d'introduire qui je suis et ce que je fais. Je m'en explique dans les lignes qui suivent.

C'est en recevant les dossiers de candidature pour le Prix Pellat 2021 que j'ai découvert celui d'Audrey. Ce prix est décerné chaque année par la Division Plasmas de la Société Française de Physique, dont je fais partie du bureau depuis 2015. M'investir dans des tâches collectives est une mission que je me suis fixée dès mon intégration à l'université en tant qu'ingénieur de recherche. Participer à la vie et aux actions de réseaux, de sociétés savantes, de clubs, de groupements de recherche, sont autant d'opportunités pour créer des liens intergénérationnels, stimuler l'émulation par l'échange des savoir-faire et des compétences. C'est une passionnante source d'enrichissement. Audrey est la lauréate du Prix Pellat 2021.

Les activités d'Audrey concernent les plasmas naturels. Depuis mon enfance, l'astrophysique est un domaine de recherche qui m'attire énormément. En 1995, la mission SOHO était lancée, avec l'espoir d'en savoir davantage sur la structure interne du soleil, certaines propriétés du vent et de la couronne solaire. Cette époque correspond à celle de mes études universitaires, au cours desquelles j'ai donc frappé à la porte de quelques laboratoires d'astrophysique pour y faire mes premières armes en recherche par le biais de stages : à l'Institut d'Astrophysique Spatiale d'Orsay (*Etude d'un nuage de poussière de faible densité dans le milieu interstellaire*, codirection François Boulanger et Frédérique Zagury, mai-juillet 1996), au Département Astrophysique Extra Galactique et Cosmologie de l'Observatoire de Paris-Meudon (*Etude d'une bibliothèque stellaire – population d'étoiles de galaxies à noyaux actifs*, codirection Monique Joly et Catherine Boisson, mai-juillet 1997). Je remercie ici tous mes tuteurs pour leur accueil et leur accompagnement lors de ces tous premiers pas de chercheur.

Pour mon DEA de Physique des Gaz et des Plasmas, j'ai réalisé un stage au laboratoire DESPA (aujourd'hui LESIA : Laboratoire d'Etudes Spatiales et d'Instrumentation en Astrophysique) de l'Observatoire de Paris-Meudon. Intitulés « *Application de la spectroscopie de bruit thermique dans les chocs et les zones surdenses du vent solaire* », mes travaux furent réalisés sous la direction de Sang Hoang et de Nicole Meyer. Mon étude concernait la recherche de lois polytropes dans les régions de compression du vent solaire. Ce stage s'est poursuivi par une embauche en tant que vacataire pendant deux mois (septembre-octobre 1998). Les résultats issus de mes travaux ont été insérés dans la thèse de Karine Issautier [2] et ont fait l'objet d'une publication, ma toute première en tant que co-auteur [P1]<sup>1</sup>. Je tiens à remercier très chaleureusement Sang et Nicole pour la confiance qu'ils m'ont accordée, pour les discussions passionnantes que nous avons eues tout au long de ces mois passés ensemble. Assurément, c'est au cours de ce stage que je me suis résolument décidé à épouser une carrière académique. Chercheurs passionnés, Sang et Nicole ont fait preuve de beaucoup d'éthique et ont tenu le langage de la vérité lorsqu'ils m'ont proposé un financement de thèse pour

---

<sup>1</sup> Dans tout le manuscrit, les références commençant par la lettre P désignent mes publications. Elles sont regroupées dans le chapitre IV.

que je poursuive les travaux entamés : cette potentielle thèse achevée, les offres de poste seraient quasi inexistantes. Ils m'ont donc invité à considérer aussi d'autres sujets de recherche où les perspectives d'embauche seraient probablement meilleures. Je leur suis infiniment reconnaissant de m'avoir tenu ce discours franc où l'avenir de l'étudiant est apprécié en priorité. Au quotidien, j'essaie en permanence de suivre leur exemple.

Entre novembre 1998 et août 1999, j'ai effectué mon service militaire dans la Marine Nationale en tant que scientifique du contingent. Affecté au sein du département R&D de la société INEL, j'ai travaillé à la mise au point d'une source portable de rayons X destinée aux applications civiles et militaires. Au terme de cette période, un sujet de thèse m'a été proposé par Pierre Ranson, professeur au laboratoire GREMI à l'université d'Orléans, que j'avais eu l'opportunité de rencontrer par l'entremise de Michel Hugnot, directeur d'INEL. Il me plaît de donner cette anecdote car, comme pour tant d'autres, mon parcours est fait de rencontres, de hasards, mais aussi d'opportunités qu'il faut savoir saisir. Cette thèse portait sur la mise au point d'un modèle de gravure cryogénique du silicium. Le plasma utilisé était produit dans un réacteur ICP à partir d'un mélange  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ . Je donne plus de détails sur ces recherches dans le chapitre II de ce manuscrit. Le point essentiel que je souhaite souligner ici, et qui me permet une fois encore de faire le lien avec les travaux d'Audrey, est la nature des activités que je n'ai cessé de mener à partir de cette thèse, à savoir : l'étude des interactions entre un plasma et une surface. Cette thématique est au cœur de tous les projets que j'ai conduits jusqu'ici. Avant de poursuivre ce petit historique de mon parcours, je voudrais remercier Michel Hugnot pour m'avoir sensibilisé au monde de l'entreprise et à ses contraintes, mais aussi pour m'avoir fait bénéficier de son réseau. Je suis également très reconnaissant envers Pierre Ranson. Je le remercie pour sa confiance et pour tout ce qu'il m'a transmis lors de ma thèse. Le partenariat qu'il a souhaité très vite nouer avec l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes (IMN) m'a permis de travailler aux côtés d'Ahmed Rhallabi qui fut mon codirecteur. Ces années nantaises, prolongées au-delà du doctorat par le biais de postes d'ATER, ont été très riches sur le plan de la recherche et de l'enseignement. Merci Ahmed pour tout ce que tu m'as apporté, et que tu m'apportes encore, grâce notamment aux études récentes que nous avons conduites ensemble !

Avant mon arrivée à Nancy, j'ai effectué un post-doctorat au Département d'Ingénierie Mécanique à l'Université de Coimbra au Portugal. Ce contrat de recherche était loin de m'être destiné puisqu'il s'agissait, dans le cadre d'un projet européen, de construire et de caractériser un nouveau dispositif expérimental pour le dépôt de couches minces nanocomposites. Autant dire que mon profil de modélisateur n'était pas vraiment adapté ! Je dois donc très chaleureusement remercier Abdou Djouadi, professeur à l'IMN, qui a très sincèrement défendu mon dossier auprès d'Albano Cavaleiro. Professeur Cavaleiro, vous m'avez accueilli avec beaucoup de gentillesse dans votre laboratoire. Vous m'avez accordé votre confiance pour la réalisation d'un travail qui représentait un véritable challenge pour moi. Je vous en remercie infiniment. Je dois témoigner du plaisir que j'ai eu à travailler pendant un an auprès de vous et auprès de tous les collègues que j'ai rencontrés là-bas. Cette expérience a constitué un tournant majeur dans ma jeune carrière. Elle est, sans nul doute, à l'origine de mon recrutement au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (LSGS) à Nancy.

J'ai rejoint le LSGS à l'automne 2006, sous la proposition de Thierry Belmonte qui m'offrait l'opportunité d'intégrer un projet de recherche financé par l'ANR. Ce projet portait sur la conception d'une nouvelle source plasma pour la réalisation de traitements de nitruration sur des aciers. Les plasmas utilisés sont à base d'azote et d'hydrogène...comme ceux étudiés par Audrey Chatain ! L'intérêt de son travail pour les recherches dans le domaine de la nitruration sont d'ailleurs soulignées par son codirecteur de thèse, dans la lettre de recommandation qu'il a rédigée pour soutenir sa candidature au Prix Pellat. Je tiens à remercier très chaleureusement Thierry Belmonte pour m'avoir invité à rejoindre son équipe. Je suis très admiratif par l'homme de science que tu es, ta vision, ta vivacité et ton esprit de synthèse.

Au LSGS, j'ai développé mes premières études sur les traitements thermochimiques sous la direction de Thierry Czerwec, aujourd'hui professeur à l'Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie

des Matériaux. Je dois bien avouer que la tâche fut rude au départ car je ne suis pas métallurgiste. J'ai bénéficié de l'expérience de Thierry mais également de celle d'Henri Michel qui a consacré beaucoup de son temps à me former. Ancien directeur du laboratoire, Henri Michel est un ingénieur de recherche reconnu sur le plan international pour l'ensemble de ses activités dédiées aux traitements thermochimiques assistés par plasma. A son départ en retraite, j'ai saisi l'opportunité de prendre sa suite. J'ai une profonde reconnaissance envers Henri et je le remercie beaucoup pour ce passage de flambeau qui était, et demeure, un défi pour moi. Je tiens également à témoigner ici de l'amitié et du profond respect que je porte à Jacky Dulcy. Ingénieur de recherche au CNRS, Jacky est un expert international en traitements thermochimiques par voie gazeuse. C'est malheureusement un peu sur le tard, quelques années avant son départ en retraite, que nous avons travaillé ensemble sur des projets communs. Jacky, je te remercie chaleureusement pour tout ce que tu m'as transmis, pour ta pédagogie, ta gentillesse, ainsi que pour tous les échanges fructueux que nous avons eus ensemble. Je suis très heureux que tu puisses, aujourd'hui encore, mettre au service de la communauté ta très grande expertise.

Cela fait donc une quinzaine d'années que je développe mes activités en tandem avec Thierry Czerwiec. Tous les deux, nous formons un duo très complémentaire dans lequel chacun a trouvé sa place. Je suis parfaitement conscient du contexte très privilégié dans lequel Thierry, comme les autres chercheurs de l'équipe d'ailleurs, m'ont permis d'évoluer : malgré mon statut, j'ai toute la latitude pour proposer et conduire mes propres projets. Cette chance, synonyme de liberté, est l'un des moteurs qui m'anime chaque jour. Thierry, je souhaite ici te témoigner de ma grande gratitude pour toutes ces années passées ensemble, comme pour toutes celles à venir ! Tes idées, qui fourmillent sans-arrêt, sont pour moi source d'inspiration. Je te remercie profondément pour ta bienveillance et ton soutien. Merci également de m'avoir fait confiance pour des missions d'enseignement et d'encadrement. Je suis très honoré que tu sois mon parrain pour le passage de mon HDR.

En tant qu'ingénieur de recherche, obtenir son HDR demeure encore un évènement peu répandu, ce que l'on peut regretter d'ailleurs. Pour ses travaux, Audrey Chatain a été dirigée par Nathalie Carrasco, professeure à l'Université de Versailles Saint Quentin, et Olivier Guaitella, ingénieur de recherche au LPP. Olivier, que je connais depuis notre participation au comité de pilotage du réseau CNRS des Plasmas Froids, a passé son HDR en 2018. Je peux également citer Sylvie Descartes de l'INSA Lyon, qui me fait l'honneur de participer à mon jury, ainsi que Bernard Dussoubs qui l'a obtenue dernièrement à l'IJL. J'aspire être à la hauteur de mes collègues dans les tâches à venir. Parmi celles-ci, il y aura à partir de janvier 2023 ma prise de fonctions pour l'animation de notre équipe de recherche : plasmas, procédés, surface. Je succèderai alors à Gérard Henrion, directeur de recherche au CNRS. Cette prochaine étape dans ma carrière est un nouveau défi que je m'apprête à relever en toute humilité. Depuis quelques mois, je travaille aux côtés de Gérard pour m'y préparer. J'ai une profonde estime pour Gérard dont j'admire la droiture, la force de travail, la franchise, l'humanité, l'intuition et l'esprit collectif. Te succéder ne sera pas mince affaire, mais je sais que je pourrai compter sur tes conseils avisés et ton soutien.

Avant de clore cet avant-propos, je me dois d'adresser mes derniers remerciements à Audrey Chatain. En évoquant certains aspects de sa jeune carrière (prix Pellat, domaine de recherche, nature de ses travaux, encadrement), j'ai pu mettre en lumière mes propres centres d'intérêt, mes motivations et mon parcours. Je lui souhaite tout le meilleur pour la suite avec, en ligne de mire, la soutenance prochaine de sa propre HDR !

## **Plan du mémoire**

Ce manuscrit est structuré en cinq chapitres. Le premier reprend les principaux éléments du dossier administratif qui a été examiné par l'école doctorale C2MP et par le conseil scientifique de l'université de Lorraine. Il contient un CV détaillé, précise mes activités pédagogiques et administratives, informe sur mes encadrements depuis mes étudiants en master 2 jusqu'aux post-

doctorants. Au second chapitre, j'établis un bilan de mes activités de recherche. Les deux principales thématiques y sont décrites : les traitements thermochimiques assistés par plasma et la structuration des surfaces métalliques. Sur la base de ce bilan, dans le chapitre III je propose des perspectives à ces travaux. Mon projet de recherche se décompose en trois axes qui sont détaillés :

- Études fondamentales pour une meilleure connaissance et maîtrise des traitements
- Procédés innovants au service d'enjeux sociétaux
- Structuration des surfaces métalliques

Ma production scientifique, sous forme de publications, communications et rapports de stages, est donnée dans le chapitre IV. Enfin, le lecteur aura directement accès à quelques-unes de mes publications qui sont regroupées dans le chapitre V. Elles lui apporteront un éclairage complémentaire aux éléments qui sont donnés dans le chapitre III.

## **Références de l'introduction**

[1] A. Chatain, « Aerosols-plasma interaction in Titan's ionosphere », thèse de doctorat en structure et évolution de la terre et des autres planètes, université Paris-Saclay, soutenue le 29 juin 2020 (<tel-02971735>).

[2] K. Issautier, « Etude du vent solaire hors écliptique par spectroscopie du bruit thermique à partir des observations radio d'Ulysse », thèse de doctorat en Terre, océan, espace, Université Paris XI, 1998.

# CHAPITRE I

## DOSSIER ADMINISTRATIF

---

### I.1 Curriculum Vitae

#### ETAT CIVIL

---

**Grégory MARCOS**

Né le 21 octobre 1974 à DREUX (28), célibataire, nationalité française

Ingénieur de Recherche Hors Classe à l'Institut Jean Lamour (BAP C)

Adresse professionnelle : IJL, site ARTEM, 2 allée André Guinier, BP 50840, 54011 NANCY CEDEX

Téléphone : 03.72.74.24.91

Adresse électronique : [gregory.marcos@univ-lorraine.fr](mailto:gregory.marcos@univ-lorraine.fr)

#### TITRES ET QUALIFICATIONS UNIVERSITAIRES

---

**2018** : Ingénieur de Recherche Hors Classe (examen professionnel).

**2015** : Ingénieur de Recherche 1<sup>re</sup> Classe (tableau d'avancement).

**2007** : Ingénieur de Recherche 2<sup>e</sup> Classe (concours externe).

**2004** : Qualifications aux sections 28, 30 et 62 du CNU.

**2003** : Qualification à la section 63 du CNU.

**2002** : Doctorat en physique de l'université d'Orléans

*Simulation numérique par méthode Monte Carlo de la gravure du silicium en plasma fluoré. Etude du rôle de l'oxygène dans la passivation. Comparaison avec des résultats expérimentaux.*

Thèse réalisée au laboratoire GREMI et à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel.

**1998** : DEA en physique des gaz et des plasmas. LPGP, université Paris XI.

#### EXPERIENCES PROFESSIONNELLES

---

Depuis décembre 2007 : **Ingénieur de Recherche** (BAP C)

*LSGS puis Institut Jean Lamour (UMR 7198 CNRS – Université de Lorraine)*

Traitements de surfaces par plasmas. Chef de Projets.

Vacataire d'enseignement : Mines Nancy, Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux (EEIGM), Ecole Nationale Supérieure en Génie des Systèmes et de l'Innovation (ENSGSI), Faculté des Sciences (Master M2 SFP).

Novembre 2006 à novembre 2007 : **Chercheur post-doctoral**

*LSGS (Laboratoire de Science et Génie des Surfaces, UMR 7570)*

Contrat ANR ARC (Allègement des Ressorts de Compression)

Vacataire d'enseignement à Mines Nancy.

Octobre 2005 à octobre 2006 : **Chercheur post-doctoral**

*Département d'Ingénierie Mécanique – Université de Coimbra (Portugal)*

Projet Européen FOREMOST (6<sup>e</sup> PCRD).

Septembre 2004 à septembre 2005 : **Chercheur post-doctoral contractuel**  
*Institut des Matériaux Jean Rouxel, LPCM (UMR 6505)*  
Vacataire d'enseignement à Polytech'Nantes.

Septembre 2002 à aout 2004 : **Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche**  
*Polytech-Nantes – Institut des Matériaux Jean Rouxel – LPCM (UMR 6505).*

Septembre 1999 à aout 2002 : **Allocataire de recherche région Centre.**  
*Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés (UMR 6606) à Orléans*  
Préparation du doctorat de physique. Vacataire d'enseignement à Polytech'Orléans.

Novembre 1998 à aout 1999 : **Scientifique du contingent**  
*Société INEL – Orléans*  
Ingénieur intégré au service R&D.

Avril 1998 à octobre 1998 : **Stagiaire de DEA puis vacataire CDD**  
*Département de Recherche Spatiale, Observatoire de Meudon.*

## COMPETENCES

---

**Développement et caractérisation** de traitements de surface par plasma.

**Animation d'une thématique de recherche** au sein de l'équipe PPS de l'IJL.

**Portage et gestion de projets scientifiques.**

**Expertise** auprès de chercheurs et d'industriels.

**Coordination** de réseaux thématiques nationaux.

**Rédaction** de rapports scientifiques et d'articles dans des revues internationales.

**Formation et encadrement** d'étudiants (niveau bac+1 à doctorant).

**Gestion d'un parc expérimental** de traitement et de caractérisation des matériaux.

## ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

---

**Volume horaire annuel moyen** : 60 h. eq. TD

**Disciplines** : thermodynamique physique, ondes mécaniques, électromagnétisme, optique, électrocinétique, décision et prévision statistiques, propriétés physiques des matériaux, métallurgie.

**Public** : étudiants en cycle préparatoire intégré (bac +1, +2), cycle ingénieur (bac +3, +4, +5) et master.

**Supports pédagogiques** : cours, travaux dirigés, travaux pratiques et suivi de projets.

## ACTIVITES DE RECHERCHE

---

**Traitements thermochimiques assistés plasmas d'alliages métalliques** : étude des propriétés du plasma en fonction des conditions de décharge ; caractérisation du matériau traité ; implantation de nouveaux procédés (sources plasmas, traitements combinés).

**Structuration de surfaces métalliques :** réalisation de réseau de motifs à l'échelle micrométrique (nitruration, gravure sèche ionique et réactive, texturation laser) ; analyse fonctionnelle des surfaces modifiées (durabilité des structures, tribologie, mouillabilité).

---

#### *ENCADREMENT, PRODUCTION SCIENTIFIQUE ET INDICES BIBLIOMETRIQUES*

---

**7 Thèses dont 3 codirections, 4 post-doctorants et 9 masters 2.**

**33** Publications dans des journaux/revues à comité de lecture.

**Nombre de citations :** 702 ; **indice h :** 13 (source Google Scholar au 18/06/22).

**11** Rapports scientifiques ou d'expertises.

**15** conférences et séminaires invités.

**58** Communications orales dans des congrès internationaux.

**44** Stagiaires (du BTS au master 2).

---

#### *RESPONSABILITES COLLECTIVES*

---

**Alternate Councilor à l'IUVSTA** (International Union for Vacuum Science, Technique and Applications) (2022-).

**Membre du Comité de Pilotage du GDR CNRS EMILI :** études des milieux ionisés : plasmas froids créés par décharge et laser (2021-).

**Elu secrétaire général** de la Société Française du Vide (2019-).

**Membre du Conseil d'Administration de la Société Française du Vide** (2017-).

**Co-animateur du Club Traitement et Revêtement des surfaces** (2017-).

**Membre élu du Conseil de pôle M4** (Matière-Matériaux-Métallurgie-Mécanique) de l'université de Lorraine (2017-2022).

**Membre élu du Conseil de Laboratoire** (2013-2017).

**Chairman du 14<sup>e</sup> congrès plasmas** de la SFP (2016).

**Membre du bureau de la division plasmas** de la Société Française de Physique (2015-).

**Coordinateur du réseau national des plasmas froids** du CNRS (2013-2014).

**Membre du comité de pilotage du réseau national des plasmas froids** du CNRS (2009-2014).

---

#### *EXPERTISES PROJETS ET RECRUTEMENTS*

---

**Membre du comité de sélection** pour le recrutement d'un enseignement-chercheur contractuel (sections CNU 28-60-62) à l'université de technologie de Belfort Montbéliard (laboratoire ICB, juin et décembre 2021)

**Analyse de dossiers** dans le cadre d'AAP nationaux et régionaux (AAP ANR 2020, Pack Ambition Recherche Auvergne-Rhône Alpes 2018)

**Membre expert BAP C** pour un concours de recrutement IE (CNRS, septembre 2018)



## I.2 Activités pédagogiques détaillées

### *Avant mon arrivée à Nancy (1999 – 2006)*

Pendant ma thèse (1999-2002), j'ai exercé en tant que vacataire d'enseignement dans deux écoles d'ingénieurs : l'Ecole Supérieure des Procédés Electroniques et Optiques (ESPEO, aujourd'hui Polytech Orléans) et au sein de l'Institut de Recherche et d'Enseignement Supérieur aux Techniques de l'Electronique (IRESTE, aujourd'hui Polytech'Nantes). L'ensemble des activités exercées est résumé dans le tableau suivant :

| Ecole  | Désignation             | Niveau | Nature                                                    | h. eq. TD |
|--------|-------------------------|--------|-----------------------------------------------------------|-----------|
| IRESTE | Microélectronique       | 1A     | TP SILVACO : conception et modélisation de transistors    | 70        |
| IRESTE | Projet Transversal      | 2A     | Intégration d'un simulateur de gravure plasma             | 10        |
| IRESTE | Physique des composants | 1A     | TP – Transistors MOS et bipolaire, diodes pn              | 14        |
| ESPEO  | Microélectronique       | 1A     | Création module CM/TD/TP : transistors NMOS/PMOS          | 11.5      |
| ESPEO  | Projets scientifiques   | 3A     | Matlab/Fortran : mécanismes d'interactions plasma/surface | 8         |
| ESPEO  | Informatique            | 4A     | Création module CM/TP : tranchée dans un wafer de Si      | 5         |

Les trois années suivantes (2002-2005), j'ai successivement occupé deux postes d'ATER (poste à 100% puis 50%) et ai été vacataire à Polytech'Nantes. Aux enseignements dispensés et listés dans le tableau ci-après, s'ajoute ma participation aux jurys de recrutement des élèves de première année (rentrées 2003 et 2004).

| Désignation             | Niveau   | Nature                                                       | h. eq. TD |
|-------------------------|----------|--------------------------------------------------------------|-----------|
| Microélectronique       | 1A et 2A | TD. Etude et analyses de circuits intégrés.                  | 160       |
| Maths. appliquées       | 2A       | TD et TP en méthodes numériques. Développement sous Matlab.  | 75.5      |
| Physique générale       | 1A       | TD et TP. Prérequis ingénieur : physique des composants.     | 39        |
| Traitements des signaux | 1A       | TP. Signaux déterministes, aléatoires, continus et discrets. | 6         |
| Projets transversaux    | 3A       | Suivi de projets. Développement d'une plateforme logicielle  | 12        |

Pendant mon post-doctorat au Département d'Ingénierie Mécanique à l'Université de Coimbra (2005-2006), j'ai formé deux étudiantes (niveau Master 2) qui ont effectué des projets (6 et 12 mois) en lien avec mes activités de recherche.

### *Depuis 2006, en tant qu'Ingénieur de Recherche*

Chaque année j'interviens en tant que vacataire à Mines Nancy, à l'Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux (EEIGM) ainsi qu'à l'Ecole Nationale Supérieure en Génie des Systèmes et de l'Innovation (ENSGSI). Je suis principalement chargé de travaux dirigés (TD), de travaux pratiques (TP) et de l'encadrement de projets pour un volume horaire annuel moyen de 60 heures équivalent TD. J'effectue cette charge d'enseignement en dehors de mes fonctions principales, dans le cadre d'une autorisation de cumul dont je renouvelle chaque année la demande auprès du Conseil scientifique de l'université de Lorraine. Le contenu de mes interventions est décrit ci-après<sup>2</sup> :

#### **EEIGM/ENSGSI - 1<sup>ère</sup> année cycle préparatoire intégré, TD/TP, 26 h. eq. TD/an en moyenne**

**Electrocinétique** : généralités sur les circuits électriques ; régimes permanents, sinusoïdaux et transitoires ; notions de puissance, de résonance et d'amortissement ; modélisation de systèmes physiques par un circuit RC et RLC.

**Ondes Mécaniques** : mise en équation du mouvement ondulatoire ; ondes progressives ; principe de superposition ; ondes stationnaires ; corde de Melde.

**Electrostatique** : loi de Coulomb, champ électrique, potentiel électrique ; coordonnées cartésiennes, cylindriques, sphériques ; théorème de Gauss.

**Magnétostatique** : loi de Biot et Savart, propriétés de symétrie du champ en fonction des symétries de la distribution de courant ; théorème d'Ampère.

<sup>2</sup> N'étant pas enseignant-chercheur, je n'ai pas de charge d'enseignement qui revient systématiquement chaque année. Suivant les besoins, je réponds aux sollicitations des responsables de disciplines qui m'accordent leur confiance. Je propose également des sujets de projets ou d'étude qui sont, pour la plupart, directement en relation avec mes thématiques de recherche du moment.

**Electromagnétisme** : opérateurs vectoriels ; notion de flux de champ magnétique ; équations de Maxwell ; principe de l'induction.

**Optique** : réflexion et transmission d'une onde électromagnétique à l'interface entre deux milieux ; phénomènes d'interférence et de diffraction.

**Thermodynamique physique** : premier principe : énergie interne ; second principe : entropie ; fonctions caractéristiques ; changements d'état et diagrammes de phases.

#### **EEIGM - 3<sup>ème</sup> année (1<sup>ère</sup> année du cycle ingénieur), TD, 15 h. eq.TD/an en moyenne**

**Propriétés électriques/diélectriques des matériaux** : modèles quantiques de l'électron libre ; densité d'états, énergie de Fermi, bandes d'énergie ; zones de Brillouin ; conductivité électrique des alliages métalliques en fonction de la température, des défauts cristallins et de leur composition ; matériaux diélectriques, application aux condensateurs ; introduction à la piézoélectricité, pyroélectricité et ferroélectricité.

**Propriétés thermiques des matériaux** : capacités thermiques ; coefficient de dilatation ; température de Debye.

**Propriétés magnétiques des matériaux** : diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme sur la base de notions théoriques de magnétostatique des milieux magnétiques, des moments dipolaires magnétiques, des moments cinétiques orbitaux et de spin ; cycle d'hystérésis.

#### **EEIGM – 1<sup>ère</sup>, 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> année, projets pédagogiques**

**Projet bibliographique (1<sup>ère</sup> année)** : j'encadre tous les ans un groupe de 3 à 4 étudiants à qui je propose un sujet exploratoire de recherche bibliographique dans le domaine des matériaux. Traitant diverses problématiques liées à leur synthèse, leur exploitation ou leurs propriétés, ce projet doit former les étudiants à la rédaction d'un rapport devant respecter les canons standard de présentation d'un document scientifique. Lors d'entretiens réguliers, je les conseille sur les méthodes de recherche et de tri des informations collectées. J'interviens également pour les aider à structurer leurs idées, à mettre en forme leur rapport ainsi que leur présentation orale. Réalisé au fil de l'eau tout au long de l'année scolaire, cet encadrement est comptabilisé **5 h. eq. TD**.

**Projet ATI<sup>3</sup> (3<sup>ème</sup> année)** : 2021-2022 a été marquée par mon premier engagement pour ce type de projet qui s'appuie sur une réelle problématique industrielle. Réalisé en partenariat avec l'IRT M2P à Metz, j'ai co-encadré un groupe de 4 étudiants qui ont travaillé sur une base de données dédiée aux traitements de nitruration gazeuse [RS39]. Mon rôle a été d'accompagner ces étudiants dans leurs études bibliographiques, leurs questionnements et leurs démarches pour appréhender leur sujet de recherche. S'étalant tout au long de l'année, ce suivi hebdomadaire est comptabilisé **20 h. eq. TD**.

**Projet matériaux métalliques (4<sup>ème</sup> année)** : à caractère expérimental, ce type de projet a pour objectif d'illustrer les cours de métallurgie et de caractérisation des matériaux. En 2019 et 2020, j'ai proposé des sujets d'étude à des groupes de 6 étudiants. Portant sur des problématiques de recherche liées aux traitements thermochimiques, ces projets se sont déroulés sous mon contrôle de septembre à décembre, lors de sessions de travail au laboratoire par créneaux hebdomadaires de 3h30. Le volume horaire total est de **18 h. eq. TD**.

#### **MINES NANCY - 1<sup>ère</sup> année cycle ingénieur civil des Mines de Nancy, TD, 25 h. eq.TD/an en moyenne**

**Statistique** : bases de la statistique inférentielle, probabilités et variables aléatoires, loi normale, contrôle et estimation statistique, régression linéaire, introduction à l'analyse des données, au data mining et big-data ; enseignement réalisé pendant la période 2010-2018.

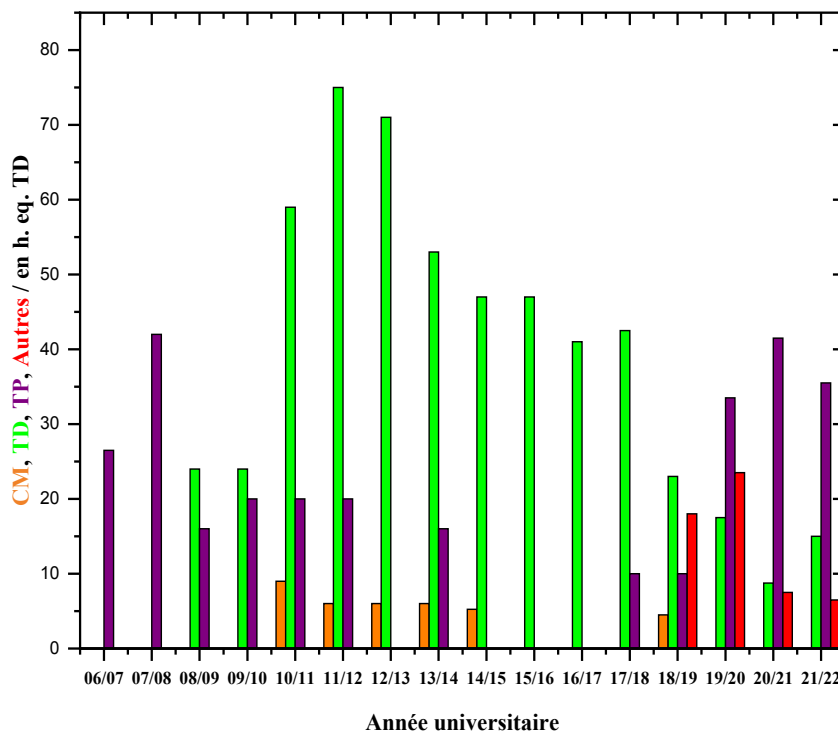
---

<sup>3</sup> Atelier de transfert et d'innovation

## MINES NANCY - 1<sup>ère</sup> année cycle ingénieur de spécialité génie industriel et matériaux (FI-GIM), TP, 12 h. eq.TD/an en moyenne

**Métallurgie** : c'est à partir de 2019 que j'ai pris la suite de Jacky Dulcy pour la responsabilité et l'animation des sessions de TP. Six sujets sont abordés simultanément au cours des six séances de 3 heures organisées chaque année scolaire : essais mécaniques, observations micrographiques, analyses thermiques, cinétique des phénomènes d'austénitisation d'un acier faiblement allié, trempe et revenu d'un acier allié, liquides de trempe.

La figure 1 présente sous forme d'histogramme la répartition annuelle de mes enseignements depuis 2006 en fonction du support pédagogique utilisé (CM : cours magistraux ; TD : travaux dirigés ; TP : travaux pratiques ; autres : encadrement de projets).



**Figure 1** : répartition des enseignements en fonction du support pédagogique.

Des cours donnés en anglais dans le cadre du LEA LIPES (Laboratoire Européen Associé/Laboratoire d'Interaction Plasma – Extrême Surface), ont été comptabilisés dans cet histogramme (période 2010-2013). Y figurent également une formation CNRS pour la société SAFRAN (2014) et un cours sur le dépôt de couches minces par PVD organisé par la SFV et dédié à des techniciens/ingénieurs (2018). Depuis trois ans, je m'implique dans le parcours plasmas froids du M2 « Science de la Fusion et des Plasmas ». Cet investissement s'est d'abord concrétisé par l'encadrement de deux étudiants qui ont réalisé des projets tuteurés sur des sujets que je leur ai proposés (2019 et 2020). Cette année, je participe activement aux travaux de renouvellement de la maquette pédagogique de ce master. L'objectif est double : rééquilibrer la formation entre plasmas chauds et froids, attirer localement d'avantage d'étudiants constituant un vivier potentiel pour les offres de thèses émanant de notre équipe. Enfin, dans le cadre de la collaboration que j'entretiens avec le laboratoire LEM 3 de Metz

(voir section II.3.2), j'ai co-encadré un projet PFE<sup>4</sup> d'un étudiant de l'ENIM (Ecole Nationale d'Ingénieurs de Metz) portant sur le développement de modèles thermiques et thermomécaniques adaptés au frottement sec d'une bille sur une surface métallique structurée [RS40].

Mon investissement dans la formation se concrétise également dans l'encadrement de stagiaires, du niveau bac+1 à master 2. La liste de tous les étudiants avec les sujets associés est donnée au chapitre IV.

### I.3 Activités administratives et collectives

**IUVSTA (International Union for Vacuum Science, Technique and Applications) :** je viens d'accepter la proposition de l'actuelle présidente (A. Galtayries) pour devenir, à partir de l'automne 2022, alternate Councillor. D'une durée de 3 ans, ce mandat me permettra de participer aux ECM (Executive Council Meeting), sortes de conseil d'administration de l'IUVSTA qui ont lieu deux fois par an. Mon rôle sera de faire connaître à l'IUVSTA les activités de la SFV (possibilités d'obtenir le label IUVSTA), aider au montage d'écoles, de short courses, de technical training courses ou encore de workshops en France qui pourront potentiellement bénéficier d'un financement de l'IUVSTA.

**GDR EMILI (Etudes des MILieux Ionisés : Plasmas froids créés par décharge et laser) :** membre du comité de pilotage depuis janvier 2021, je suis co-animateur de la thématique plasmas basse pression. A ce titre, je participe à l'élaboration du programme des journées du GDR qui ont lieu tous les deux ans. Je suis impliqué dans l'action ARPEGE (Accompagnement Recherche Plasmas-LasEr du Gdr Emili) dont l'objectif est de créer des collaborations entre différents acteurs de la communauté. Je travaille également à l'élaboration d'une base de données nationale ayant pour finalité la mise en relation entre un demandeur et un expert sur une problématique particulière.

**Réseau des plasmas froids du CNRS :** membre du comité de pilotage à partir de 2009, j'ai coordonné ce réseau de 2013 à 2014. Son ambition est de fédérer la communauté nationale et pluridisciplinaire étudiant ou mettant en œuvre des plasmas froids. La formation est la pierre angulaire des activités du réseau : ateliers thématiques, journées annuelles, webinaires sont quelques exemples des actions proposées et dont j'ai contribué à l'organisation. J'ai agi en lien avec les délégations régionales du CNRS et la mission pour l'interdisciplinarité (aujourd'hui MITI CNRS). Rédacteur du plan pluriannuel de formation (2015-2017), mon implication s'est aussi concrétisée par la parution de deux ouvrages dont je suis le directeur de publication (voir [P34] et [P35] du chapitre IV).

**Club Revêtements et traitements des surfaces :** depuis 2017 je coanime avec Juan Creus (laboratoire LASIE) ce club qui regroupe une cinquantaine de membres industriels et académiques. Deux fois par an, nous organisons une journée d'étude pour faire le point sur les dernières avancées ou problématiques dans tous les domaines touchant aux traitements des surfaces.

#### Sociétés Savantes :

**Société Française de Physique :** depuis 2015, je suis membre nommé du bureau de la division plasmas de la SFP. A ce titre, je participe à la sélection du lauréat du prix René Pellat qui est décerné chaque année à un jeune docteur en physique des Plasmas. En 2016, j'ai organisé à Nancy le 14<sup>e</sup> congrès plasmas de la SFP qui a réuni une centaine de participants, puis en 2019 j'ai co-organisé la session plasmas froids pour le congrès général qui s'est tenu à Nantes.

**Société Française du Vide :** élu membre du conseil d'administration de la SFV en 2017, j'en suis devenu le secrétaire général en 2019. J'interviens dans les résolutions concernant les activités de formation (responsable de l'axe procédés), de colloques et de communication de cette société savante qui fédère au niveau national de nombreux acteurs académiques et industriels.

---

<sup>4</sup> PFE : Projet de Fin d'Etude, réalisé par un élève de 5<sup>ème</sup> année du cycle ingénieur.

**Représentation :** élu au Conseil de l'Institut Jean Lamour de 2012 à 2017. Entre 2017 et février 2022, j'ai effectué un mandat au Conseil de Pôle M4 (Matière – Matériaux – Métallurgie – Mécanique) de l'université de Lorraine en tant qu'élu BIATSS. A ce titre, j'ai intégré la commission colloques qui est en charge d'étudier les demandes de subventions pour l'organisation de congrès nationaux ou internationaux par un membre appartenant au périmètre du Pôle.

#### I.4 Thèses codirigées ou pour lesquelles j'ai été fortement impliqué

- T1 **Y. Guo** *Etude des interactions entre l'azote et le carbone lors de traitements séquencés de nitruration, de carburation et de nitrocarburation à basse température d'aciers inoxydables austénitiques. Application à la texturation de surface.*  
Financement bourse de Chine, thèse de doctorat de l'INPL.  
Directeur : T. Czerwiec. **Co-encadrement.**  
Soutenue le 13 octobre 2010.
- T2 **T. Thiriet** *Traitements mécaniques et thermochimiques couplés sur acier inoxydable et alliage base nickel austénitiques.*  
Financement CIFRE (AREVA), thèse de doctorat de l'INPL.  
Directeur : T. Czerwiec. **Co-encadrement.**  
Soutenue le 09 novembre 2010.
- T3 **A. Andrieux** *Traitements thermochimiques basse température assistés par plasmas d'un acier inoxydable austénitique pour la micro-structuration de surface d'un contact lubrifié.*  
Financement ANR MICROGAME, thèse de doctorat de l'université de Lorraine.  
Directeur : T. Czerwiec (50%). **Codirection (50%).**  
Soutenue le 29 juin 2015.
- T4 **O. Skiba** *Développement d'un procédé de nitruration pour l'aéronautique. Etude des mécanismes de durcissement sur des alliages fer-chrome nitrurés.*  
Financement CIFRE (Safran Transmission Systems), thèse de doctorat de l'université de Lorraine.  
Directeur T. Czerwiec (50%). **Codirection (50%).**  
Soutenue le 11 juin 2018.
- T5 **A. Pavlik** *Optimisation de procédés de fonctionnalisation de surfaces : applications au frottement d'alliages légers sur des aciers.*  
Financement LabEx DAMAS/Région Lorraine, thèse de doctorat de l'université de Lorraine.  
Directeur : S. Philippon (50%). **Codirection (50%).**  
Soutenue le 15 juillet 2020.
- T6 **F. Laourine** *Mise au point de procédés de structuration de l'acier par gravure sèche associée à des traitements thermochimiques.*  
Financement ANR SPOT, thèse de doctorat de l'université de Lorraine.  
Directeur : T. Czerwiec (50%). Codirecteur : S. Guilet (50%). **Co-encadrement.**  
Soutenue le 09 décembre 2021.
- T7 **A. Maizeray** *Protection et fonctionnalisation de surface d'alliages métalliques par un traitement duplex combinant des revêtements réalisés par le procédé cold-spray et des traitements électro-thermochimiques.*  
Financement LabEx DAMAS (50%), thèse de doctorat de l'université de Lorraine.  
Directeur : T. Czerwiec (50%). Codirecteur : J. Martin (50%). **Co-encadrement.**  
Démarrée en 2020.

## I.5 Post-doctorants encadrés

- T8 **S. Tsareva** *Mouillabilité de surfaces métalliques structurées*. Projet ICEEL CARNOT- LabEx DAMAS CAMTRAST (Contrôle et AMélioration des TRAnsferTs par STructuration des surfaces d'Echange). Mars 2016 – Juillet 2017. **Co-direction (50%)**.
- T9 **J. Kadock** *Couplage Cold Spray-Thermodiffusion pour le développement de dépôts fonctionnels à gradient de propriétés*. Projet ICEEL CARNOT COSTHEDI en partenariat avec le CTIF et les CRITT CM2T et TJFU. Mars 2018 – Septembre 2019. **Co-direction (50%)**.
- T10 **O. Carrivain** *Plasmas de nitruration Produits par EcRans Actifs : Diagnostics et optimisation du procédé*. Projet RESEM IRT M2P PIPERADE. Janvier 2020 – Mars 2021. **Direction (100%)**.
- T11 **A. Garcia Wong** *Conception rationnelle de surfaces de transfert de chaleur améliorées pour les systèmes de refroidissement par pulvérisation de gouttelettes*. Projet ANR DROPSURF. Mai 2021 – Août 2022. **Co-direction (50%)**.

## I.6 Masters 2 dirigés

- C1 **A. Essalihi** La texturation de filière d'extrusion et son influence sur les conditions de frottement entre l'aluminium et l'acier, *stage de recherche M2 Physique des matériaux – parcours métallurgie*, juillet 2012. **Co-encadrement**.
- C2 **P. François** Structuration de surface de l'alliage FeAl Grade 3 par nitruration, *stage de recherche M2, Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, IJL*, février 2018. **Co-encadrement**.
- C3 **N. Thévenon-Lacôte** Etude comparative des comportements électrochimique et diélectrique des aciers 18FM et 316L, *Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, IJL*, février 2018. **Co-encadrement**.
- C4 **B. Malek** Carburation des alliages intermétalliques TiAl, *stage de recherche M2 science pour l'ingénieur et sciences des matériaux – Parcours physique chimie des matériaux*, septembre 2018. **Co-encadrement**.
- C5 **J. Schmitt** Structuration de surface d'un alliage intermétallique léger (FeAl40) par nitruration sélective, *stage de recherche M2, Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, IJL*, février 2019. **Co-encadrement**.
- C6 **A. Maizeray** Observation et caractérisation d'un plasma de nitruration N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> pour la production d'ammoniac par spectrométrie de masse, *stage de recherche M2, Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, IJL*, février 2019. **Co-encadrement**.
- C7 **I. Bouhouche** Etude d'un four de nitruration ionique. Caractérisation de la couche de combinaison en fonction des paramètres de traitement », *stage de recherche M2, Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux – IRT M2P, IJL*, février 2019. **Co-encadrement**.
- C8 **F. Tenanguena Nongni** Etude d'un plasma basse pression créé par une source à écran actif, *stage de recherche M2 Science de la Fusion et des Plasmas (SFP)*, septembre 2020. **Co-encadrement**.
- C9 **D. Ben Mouhoub** Caractérisation et comparaison de différents types de plasma en mélange N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, *stage de recherche M2 Science de la Fusion et des Plasmas (SFP)*, mars – septembre. **Co-encadrement**.



## CHAPITRE II

# BILAN DES TRAVAUX DE RECHERCHE

---

### II.1 Présentation synthétique. Chiffres clés

#### *Thématique générale*

Mise au point et caractérisation de procédés utilisant des plasmas froids réactifs pour le traitement et la fonctionnalisation des surfaces. Animateur de la thématique de recherche *structuration de surfaces métalliques* dans l'équipe plasmas-procédés-surfaces.

#### *Laboratoires d'accueil et fonctions*

J'ai successivement développé mes activités de recherche au sein :

- Du laboratoire **GREMI** (Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés ; CNRS - Université d'Orléans) : doctorant
- Du **LPCM** (Laboratoire des Plasmas et Couches Minces, composante de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel ; CNRS - Université de Nantes) : doctorant et ATER
- Du **Département d'Ingénierie Mécanique** et du laboratoire d'essais et d'usure des matériaux (faculté des sciences et techniques de l'université de Coimbra, Portugal) : post-doctorant
- Du **LSGS** (Laboratoire de Science et Génie des Surfaces ; CNRS - Institut National Polytechnique de Lorraine) : post-doctorant
- Du **LSGS** puis de l'**IJL** (Institut Jean Lamour ; CNRS - Université de Lorraine) : Ingénieur de Recherche BAP C

#### *Champs d'investigation, compétences et stratégie de travail*

Depuis une vingtaine d'années, je développe et étudie des procédés de traitement des matériaux qui font intervenir des plasmas froids réactifs : gravure sèche de semi-conducteurs pour la microélectronique, dépôt de couches minces autolubrifiantes pour la mécanique, traitements thermochimiques des aciers pour l'amélioration des propriétés tribologiques, structuration des surfaces métalliques pour leur donner des propriétés nouvelles ou optimisées. Pour ces thématiques, j'ai développé des compétences aussi bien expérimentales qu'en modélisation et simulation numérique. L'analyse et la description des mécanismes d'interaction physico-chimiques qui se produisent à l'interface entre le plasma et le substrat dépendent de la nature de la décharge considérée, de l'écoulement et de la diffusion du milieu réactif, et bien-sûr de la nature de la surface traitée. J'aborde ces sujets par une approche multi-échelle dans l'objectif de parvenir à une description complète du procédé afin de l'optimiser. Ma stratégie est en parfaite adéquation avec la philosophie de recherche développée dans notre équipe : mes travaux ont pour objet de faire le lien entre les propriétés du plasma et celles de la surface traitée.

#### *Mots clés*

Physique des plasmas, interactions plasma-surface, traitement et analyse des matériaux, modélisation

#### *Projets de recherche :*

- **5 en tant que porteur** : 2 ANR financées, 1 ANR déposée, 1 projet RESEM IRT M2P financé, 1 projet émergence RENATECH financé.
- **10 en tant que participant** dont : 1 projet européen, 5 ANR financées et 2 projets CARNOT ICEEL financés.



***Encadrement et responsabilités scientifiques :***

- **4 post-doctorants** : Svetlana Tsareva (2016-2017), Joris Kadock (2018-2019), Olivier Carrivain (2020-2021), Alexis Garcia Wong (2021-2022)
- **3 codirections de thèse** : Aurore Andrieux (2012-2015), Olivier Skiba (2015-2018), Anastasiia Pavlik (2017-2020)
- **4 co-encadrements de thèse** : Yuan Yuan Guo (2007-2010), Tony Thiriet (2007-2010), Feriel Laourine (2018-2021), Arthur Maizeray (2020-2023)
- **2 invitations à des jurys de thèse** en tant qu'examinateur : Amina Lamraoui (ICB, 2012), Guillaume Ledain (IMN, 2018)
- **44 stagiaires dont 9 masters 2**

***Production scientifique :***

- **33 publications** dans des revues à comité de lecture.
- **2 livres** en tant que directeur de publication.
- **6 conférences invitées** dans des congrès internationaux.
- **77 communications orales** dont 58 dans des congrès internationaux.
- **45 posters** dont 40 dans des congrès internationaux.
- **9 séminaires invités** dont 2 à l'étranger (tous en tant qu'orateur principal).
- **11 rapports scientifiques** ou d'expertises
- **1 prix scientifique** « Best paper award » au congrès International Conference on Structural Integrity 2017.
- **10 révisions d'articles de revue** (dont 5 pour Surface & Coatings Technology et 2 pour Tribology International).

**II.2 Travaux de thèse et études post-doctorales**

Il m'a semblé opportun de débiter ce chapitre consacré au bilan de mes activités de recherche par une brève description de mes travaux de thèse, ainsi que de ceux poursuivis lors des contrats d'ATER et de post-doctorat. Toutes les études développées pendant ces années ont eu pour objet les interactions entre des plasmas et des surfaces, fil conducteur des recherches que j'ai conduites par la suite. Ces premiers pas ont également été fondateurs au sens où, dès la thèse, j'ai eu l'opportunité de travailler simultanément au sein de deux laboratoires. Cette expérience, suivie par d'autres avec notamment mon post-doctorat au Portugal, a été très bénéfique puisqu'elle m'a donné un sens aigu du travail collaboratif. Aujourd'hui, je cultive cet esprit en essayant de monter de nouveaux projets associant des partenaires de mon réseau, tout en allant chercher à l'extérieur l'expertise qui me semble nécessaire.

Ma thèse s'intitule « **Simulation numérique par méthode Monte Carlo de la gravure du silicium en plasma fluoré. Etude du rôle de l'oxygène dans la passivation. Comparaison avec des résultats expérimentaux** ». Bénéficiant d'une bourse de recherche allouée par la Région Centre (octobre 1999 – septembre 2002), j'ai conduit mes travaux au GREMI (équipe Gravure Profonde de Pierre Ranson, directeur de thèse) de l'université d'Orléans, ainsi qu'au Laboratoire des Plasmas et des Couches minces (LPCM - UMR 6502) à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de l'université de Nantes (Ahmed Rhallabi, codirecteur). La problématique s'articulait autour des mécanismes d'interaction plasma-surface qui se produisent lors de la gravure basse température de tranchées à fort rapport d'aspect (profondeur tranchée/largeur tranchée) dans un wafer de silicium. En partenariat avec ST Microelectronics et Alcatel Vacuum Technology, l'objectif était de pouvoir obtenir des tranchées mesurant une centaine de microns de profondeur et entre deux et cinq microns d'ouverture, en minimisant les défauts (gravure sous masque, rugosité) tout en optimisant la cinétique de gravure et l'anisotropie des motifs. Les expériences étaient menées au GREMI dans un réacteur muni d'une

source plasma ICP et d'un porte-substrats cryogénique permettant de réaliser des gravures à une température autour de  $-100^{\circ}\text{C}$  sous mélange  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ .

Pour compléter la démarche conventionnelle de type « essai-erreur », j'ai eu la charge de mettre en œuvre une activité transversale de modélisation qui n'existait pas au sein de l'équipe de Pierre Ranson. Ma mission était d'élaborer un simulateur de gravure déterminant les caractéristiques des profils en fin de procédé. Travaillant en étroite collaboration entre les deux laboratoires, j'ai veillé à mener mes activités de façon équilibrée dans un souci de complémentarité entre la recherche expérimentale et la modélisation/simulation. J'ai développé le simulateur en m'appuyant sur des techniques de Monte Carlo, chaque événement étant traité de façon probabiliste. Les principaux mécanismes d'interaction impliqués dans ce type de procédé y sont introduits : adsorption des espèces incidentes, désorption des produits de gravure, gravure chimique spontanée, pulvérisation préférentielle, réflexion spéculaire ou aléatoire des espèces dans la tranchée, croissance de la couche de passivation et re-dépôt des espèces gravées. Le milieu est décrit par une discrétisation cellulaire qui donne accès, à tout moment, à l'état de la surface gravée (forme de la tranchée et composition chimique superficielle) et à la vitesse de gravure dans une direction donnée (latérale et verticale). Validé par comparaison avec des résultats expérimentaux obtenus notamment par une équipe du laboratoire DIMES de l'université de Delft aux Pays Bas, ce travail a fait l'objet de cinq publications dans des revues à comité de lecture [P2-P5, P7].

Au terme de mon doctorat, j'ai eu l'opportunité de poursuivre mes activités de recherche en devenant ATER, pendant deux ans, au sein de l'équipe gravure du LPCM. Les études par modélisation de la gravure cryogénique du silicium ont été poursuivies. Les efforts se sont notamment portés sur les mécanismes de formation et de croissance de la couche de passivation protégeant les flancs des motifs. En collaboration avec ST Microelectronics, j'ai co-encadré un projet d'étudiants en seconde année (département SEII de Polytech'Nantes) pour le développement d'un modèle cinétique décrivant le plasma de  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  produit dans le réacteur ICP. Celui-ci permet de calculer la nature et les propriétés des principales espèces réactives incidentes sur le wafer. L'objectif était de pouvoir, à terme, disposer d'un simulateur global multi-échelle constitué d'un modèle cinétique de la phase plasma, un modèle de gaine et un modèle de surface.

Durant cette période, je me suis également intéressé à des procédés de gravure sur matériaux III-V. J'ai ainsi intégré deux projets de recherche : GRAFIC (GRAvure par Faisceau d'Ions et Chimique ; collaboration avec les sociétés VEECO et Opto+) pour l'étude de la gravure CAIBE (Chemically Assisted Ion Beam Etching) de vias dans des substrats de GaAs [P6], et une étude portant sur la réalisation de cristaux photoniques à partir d'un substrat d'InP soumis à un mélange plasma chloré dans un réacteur ICP (collaboration avec le LEOM à l'Ecole Centrale de Lyon). Pour ces deux sujets, j'ai apporté mes compétences en physique des plasmas et en modélisation multi-échelle.

Entre septembre 2005 et octobre 2006, j'ai occupé un emploi de post-doctorant au département d'ingénierie mécanique de la faculté des sciences et des techniques de l'université de Coimbra au Portugal. Sous la direction d'Albano Cavaleiro, ma mission consistait au développement complet d'un dispositif de dépôt de couches minces, composée d'un réacteur PVD conventionnel connecté à une source de nanoclusters (poudre de  $\text{WS}_2$ ). J'ai conduit ce travail dans le cadre du projet européen FOREMOST (Fullerene-based Opportunities for Robust Engineering: Making Optimised Surfaces for Tribology), issu du 6<sup>e</sup> PCRD (Programme Cadre de Recherche et Développement), dont la problématique était de fournir à l'industrie des solutions innovantes et fiables pour la production d'une nouvelle génération de revêtements nanocomposites aux propriétés tribologiques intéressantes : contrôle et réduction significative du coefficient de frottement, érosion et usure sérieusement diminuées. Cette étape dans mon parcours a été essentielle pour deux raisons : d'une part, j'ai été confronté à une étude totalement expérimentale fondée sur l'élaboration puis le montage d'un nouvel équipement ; d'autre part j'étais le responsable d'une tâche au sein d'un projet d'envergure internationale. A ce titre, j'ai été l'auteur des rapports scientifiques, assuré la gestion du budget et coordonné les travaux de sous-traitance qui ont été effectués par des partenaires locaux. Ces

treize mois passés au Portugal ont donc été très fructueux pour l'élargissement de mes connaissances et compétences, notamment en matière de gestion de projet.

En novembre 2006, répondant à une proposition de Thierry Belmonte, j'ai intégré l'équipe « Science, Procédés et Ingénierie de Traitement de Surface » du laboratoire LSGS à Nancy. En tant que post-doctorant, j'y ai conduit mes recherches au sein du projet ANR « ARC » (Allègement des Ressorts de Compression par nitruration assistée plasma), associant les sociétés H&F et SASSI. Ma tâche consistait au développement et à la caractérisation d'une source plasma innovante composée de cathodes creuses magnétiques refroidies (CCMR), alimentées par un générateur de puissance radiofréquence (RF). Je devais également évaluer les performances de cette source pour la nitruration basse température des aciers. Cette étude a fait l'objet de deux rapports scientifiques dont je suis l'auteur [R1-R2], ainsi que de communications dans des congrès internationaux [C26, C41]. Au printemps 2007, j'ai saisi l'opportunité de candidater à un poste d'ingénieur de recherche, suite au départ en retraite d'Henri Michel, ancien directeur du LSGS. Mon recrutement a été effectif à l'automne de la même année.

## II.3 Activités de recherche à l'IJL

Au sein de l'équipe PPS (Plasmas, Procédés, Surface) du département CP2S (Chimie et Physique des Solides et des Surfaces) à l'Institut Jean Lamour, je développe mes activités de recherche dans deux domaines : les traitements thermochimiques assistés par plasma et la structuration des surfaces métalliques. Comme cela sera décrit par la suite, la première thématique, historique et de renommée internationale, a d'abord nourri la seconde dont l'émergence remonte au début des années 2010 [P11]. Au fil du temps, je l'ai développée et diversifiée. Elle est ainsi devenue un axe d'étude majeur au sein de l'équipe.

Pour ces deux thématiques, mes travaux se concentrent particulièrement sur la mise au point et la caractérisation de procédés innovants, pouvant répondre à certaines problématiques issues notamment du programme H2020 (KETs : Advanced materials, Nanotechnology, Advanced manufacturing technologies) et reprises au sein d'Horizon Europe. Elles bénéficient en outre d'une forte activité contractuelle, avec le soutien de l'ANR, de grands groupes industriels comme de PME/TPE, ainsi que des organismes régionaux pour le transfert et l'innovation que sont les CRITT ou les IRT. Le transport (automobile, aéronautique) et l'énergie (transfert de chaleur) sont des exemples de secteurs technologiques et industriels drainant mes études. Mes champs d'activités couvrent la physique des plasmas et la science des matériaux, les mécanismes physico-chimiques d'interactions entre plasmas et surfaces métalliques constituant le cœur de mes activités.

### II.3.1 Traitements thermochimiques assistés plasmas d'alliages métalliques

#### *Moyens d'étude et d'élaboration*

Pour conduire mes recherches, je dispose d'un parc expérimental composé de deux réacteurs plasmas (figure 2). De configuration diode, le réacteur « historique » de l'équipe permet le traitement d'échantillons placés à la cathode. Pour la nitruration plasma, cette technologie est appelée DCPN : Direct Current Plasma Nitriding. Un générateur DC pulsé engendre la formation d'un plasma directement autour des pièces métalliques, assurant à la fois le chauffage et la production d'espèces actives participant au traitement. A mon arrivée au laboratoire, l'équipe venait de faire l'acquisition d'un second réacteur muni d'une source à plasma déportée : une matrice à résonance cyclotronique électronique distribuée (DECR) composée d'un réseau plan de huit antennes micro-ondes. Versatile, ce dispositif peut facilement accueillir d'autres types de sources, comme les CCMR que j'ai construites et testées lors de mon post-doctorat. En 2020, une source plasma à écran actif, développée dans le cadre du projet IRT RESEM PIPERADE [R10], est venue renforcer nos moyens de recherche dans ce réacteur. A noter également l'existence d'une source RF ICP portable, implantable aussi



**Figure 2** : réacteur diode (à gauche) et DECR (à droite) utilisés pour la réalisation des traitements thermochimiques.

dans cet équipement mais relativement peu employée à ce jour. On peut citer cependant une étude de traitements combinés avec la source DECR [RS6]. Dans mon projet de recherche, je donne des perspectives d'utilisation de cette source (section III.3.2).

Au sein de l'équipe, et plus généralement à l'Institut Jean Lamour, je bénéficie d'un très large panel d'outils de caractérisations, tant pour l'étude des plasmas produits que pour les surfaces et matériaux traités. Pour connaître la cinétique du milieu plasmagène, je mets en œuvre diverses méthodes de diagnostics comme la spectroscopie optique d'émission, la sonde de Langmuir, l'interférométrie microonde et plus récemment la spectrométrie de masse [RS38-RS41, T10]. L'objectif est de pouvoir relier les propriétés du plasma (nature des espèces neutres ou ionisées, flux, température et densité électronique) avec celles du matériau en contact. La métallographie, les microscopies optiques et électroniques (à balayage et à transmission), la diffraction des rayons X, la micro-durométrie et la profilométrie 3D (optique et tactile) sont mes principaux moyens d'investigation pour déterminer les caractéristiques de la surface (topographie, contamination, dureté) et celles des couches formées (épaisseur, phases, microstructure, profil de dureté). En complément à ces outils, j'utilise régulièrement un spectromètre à décharge lumineuse (SDL), outil mutualisé dont je suis le co-responsable au niveau du laboratoire. Cet équipement permet de déterminer la composition en éléments chimiques d'un substrat, dans une couche mince déposée ou une couche de diffusion. C'est principalement pour cette application que je l'emploie, avec la mise en œuvre d'une méthode dédiée notamment à la détermination de gradients de concentration d'atomes d'azote et/ou de carbone. Au fil des années et des opportunités de collaborations, j'ai élargi mes compétences sur cet instrument et développé quelques méthodes d'analyses portant sur d'autres thématiques de recherche. Citons comme exemple le projet ANR Chameleon ([ANR-10-BLAN-0939](#)) auquel j'ai participé pour le dosage de nanoparticules d'oxyde de cérium utilisées pour la formation d'un revêtement nanocomposite à base de zinc [P14]. Plus récemment, j'ai été associé aux travaux de thèse de Corentin Da Silva Tousch, étudiant de notre équipe, pour le dosage de carbone dans une couche d'alumine obtenue par oxydation micro-arc [P29].

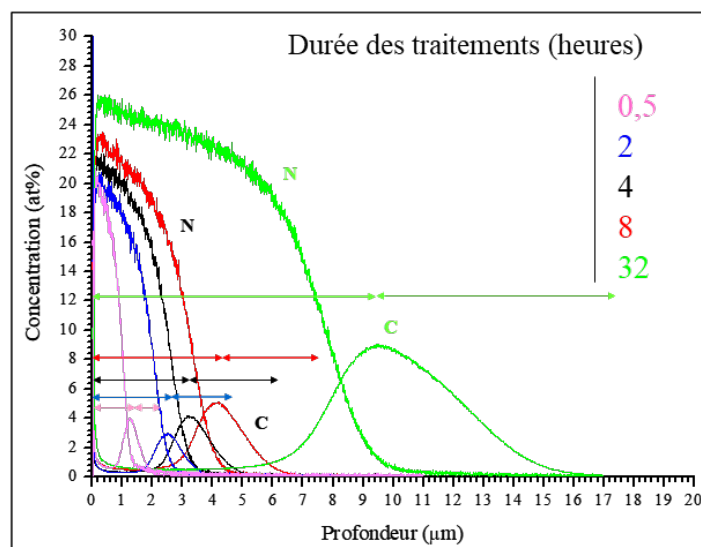
### ***Nitrurations, carburations et procédés combinés en plasma ECR sur acier inoxydable AISI 316L***

La thèse de Yuan Yuan Guo [T1], financée à la faveur d'un partenariat avec la Chine, m'a donné l'opportunité d'exercer mes premières activités d'encadrement doctoral dès 2007. Codirigé par T. Czerwicz et T. Belmonte, j'ai en effet fortement contribué à ce travail de recherche en planifiant et conduisant une partie des études expérimentales pour l'élaboration et la caractérisation des

traitements effectués dans le réacteur DECR. Première thèse réalisée dans l'équipe exclusivement avec ce type de source, nos activités ont consisté à appréhender différents aspects de traitements thermochimiques de l'acier inoxydable austénitique AISI 316L à basse température ( $< 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) : la nitruration, la carburation et la nitrocarburation. Pour la nitruration, une étude exploratoire et paramétrique a été conduite pour l'obtention de conditions optimales de traitements, avec pour marqueurs principaux la cinétique de croissance de la couche de diffusion et la teneur superficielle en azote. Le décapage ionique préliminaire au traitement (mélange  $\text{Ar}/\text{H}_2$ ), la tension de polarisation des échantillons, la cinétique de traitement et la réactivité du plasma (mélange  $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ ) ont constitué les principales sources d'investigation. Dans des mélanges gazeux très réactifs en azote (80 à 90% de  $\text{N}_2$ ), nous avons démontré que les résultats sont tout à fait comparables à ceux obtenus en plasma diode. Une autre similitude entre ces deux procédés a été observée avec la formation d'une couche de contamination en carbone lors de l'étape de prétraitement. Par ailleurs, toujours en nitruration, nous avons montré qu'il est difficile de faire descendre la concentration superficielle en azote en dessous de 15 at%, même lorsque les traitements sont réalisés dans des mélanges gazeux faiblement réactifs. Différents post-traitements de nitruration ont été testés : un chauffage sans plasma, un chauffage avec plasma dans une atmosphère sans azote et un bombardement ionique à température ambiante. En comparaison avec une nitruration seule, ces expériences ont eu un faible impact sur le profil de diffusion d'azote, mais ont permis une légère baisse de la teneur superficielle de cet élément, cependant toujours contenue autour de 15 at%. Le contrôle de ce paramètre est pourtant essentiel pour limiter la mobilisation du chrome en solution solide afin de maintenir de bonnes propriétés de résistance à la corrosion. Cette problématique est particulièrement prégnante dans le cas des aciers inoxydables martensitiques pour lesquels les traitements thermochimiques ne constituent toujours pas, à l'heure actuelle, une alternative crédible à d'autres procédés comme le dépôt de couches dures. Dans mon projet de recherche, cette thématique sera abordée sous l'angle du dépôt d'un projet ANR.

Une partie importante des travaux de thèse de Y. Guo a concerné les traitements de nitrocarburation et les traitements séquencés nitruration/carburation ou carburation/nitruration. Après nitrocarburation, les analyses SDL ont mis en évidence la forme très particulière du profil de carbone dans la couche : il se retrouve principalement en avant du front de diffusion de l'azote et forme un maximum de concentration en carbone, pratiquement à l'endroit où il n'y a plus d'azote (figure 3). La couche résultant d'un tel traitement se subdivise donc en deux sous-couches : en surface, une couche contenant de l'azote et formée par de l'austénite expansée à l'azote ( $\gamma_{\text{N}}$ ) et, plus en profondeur, une couche contenant du carbone formée par de l'austénite expansée au carbone ( $\gamma_{\text{C}}$ ). Nous avons montré que les cinétiques de croissance de ces couches suivent des lois en racine carrée du temps de traitement, mais avec des cinétiques différentes. L'étude portant sur les traitements séquencés a montré de fortes différences suivant l'ordre des traitements. Une carburation suivie d'une nitruration semble conduire à un enrichissement plus important en azote, la quantité de carbone initialement introduite étant préservée et le carbone repoussé en avant du front de diffusion de l'azote lors de la nitruration. Les traitements séquencés de nitruration puis de carburation ont été plus délicats à interpréter, puisqu'ils ne conduisent pas à la formation distincte d'une double couche  $\gamma_{\text{N}}$  sur  $\gamma_{\text{C}}$ . En effet, nous avons établi qu'une quantité importante (3 à 5 at%) de carbone est incorporée dans la couche supérieure, formant ainsi une couche mixte d'austénite expansée au carbone et à l'azote. Pour la cinétique de croissance de couches totales, des comparaisons ont été effectuées entre les différents types de traitements.

Les travaux de Y. Guo ont fait l'objet de 4 conférences invitées dans des congrès internationaux [C1-C4]. C'est au cours de cette thèse que j'ai commencé à développer des techniques de structuration de surfaces métalliques à partir de traitements de nitruration [P10-P11]. Ceci sera abordé plus en détails dans la section suivante.

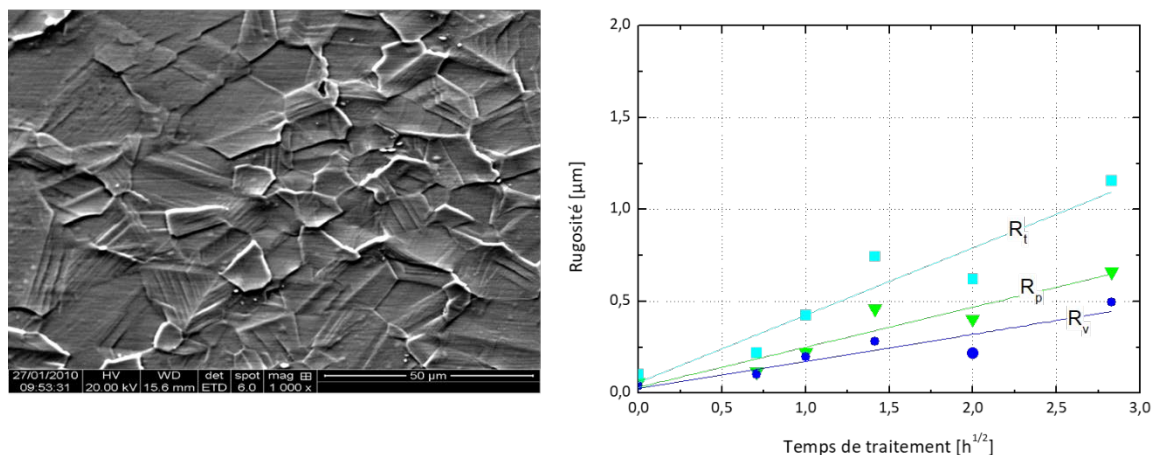


**Figure 3** : profils SDL donnant la concentration en carbone et en azote après nitrocarburations de différentes durées à 410 °C sur acier AISI 316L. Un mélange à base de  $C_3H_8-N_2-H_2-Ar$  (1-7,3-20-20 sccm) a été utilisé. Les flèches indiquent les épaisseurs moyennes des couches mesurées. Données issues de la thèse de Y. Guo. [T1].

### ***Procédés Duplex : prétraitements mécaniques et traitements thermochimiques***

En parallèle avec Y. Guo, j'ai accompagné les travaux de Tony Thiriet [T2] dont la thèse a été financée par la société AREVA (directeur de thèse : T. Czerwec). Son sujet portait sur l'étude de traitements combinés alliant pré-traitements mécaniques et traitements thermochimiques sur un acier inoxydable (AISI 316L) et un alliage base nickel (Inconel 718) austénitiques. Selon la bibliographie préexistante, les améliorations attendues étaient un abaissement de la température du traitement thermochimique et/ou une profondeur de diffusion plus importante sur les matériaux impactés. L'attrition mécanique de surface (en anglais SMAT : Surface Mechanical Attrition Treatment) a été employée comme technique de grenaillage. Elle se compose d'une enceinte dans laquelle les échantillons sont placés sur la surface supérieure et bombardés par des billes accélérées par une sonotrode, située sur la partie inférieure et mise en mouvement par ultrasons (vibrations à 20 kHz). La première partie de l'étude de T. Thiriet s'est focalisée sur l'analyse des transformations de la surface impactée, en fonction de quelques paramètres accessibles et renseignés par les opérateurs sous-traitant ces prétraitements. La déformation plastique, qui fait suite à l'impact localisé d'une bille, induit une évolution de la rugosité globale de la surface. T. Thiriet a montré que cette rugosité est liée aux propriétés des billes utilisées (taille, matériau), à leur nombre dans l'enceinte, aux paramètres opératoires de la sonotrode et au temps de traitement. Ses travaux ont également porté sur les éventuelles transformations structurales, la quantification de contraintes biaxiales sous-jacentes, l'apparition d'une texture en particulier sur des échantillons en Inconel 718. Des analyses par EBSD (Electron Backscatter Diffraction) ont révélé la formation d'un système multicouches sous la surface grenaillée : une zone de surface constituée de petits grains et présentant une faible densité de défauts, en dessous une zone plus épaisse à plus forte densité de défauts, plus bas une zone déformée plastiquement avec une plus faible densité de défauts et enfin la structure initiale du matériau. Ces études ont montré que les principaux mécanismes de raffinement de structure sont les bandes de glissement et la naissance de dislocations aux joints de grain. La déformation plastique induite par le grenaillage engendre un durcissement du matériau. Par exemple, pour l'acier AISI 316L, suivant les conditions testées, une dureté Vickers environ deux fois plus importante ( $350\text{ HV}_{0,1}$ ) en surface qu'à cœur a été mesurée.





**Figure 4** : image MEB de la surface d'un acier AISI 316L après une nitruration de 8 h dans le réacteur DECR (à gauche). Evolution temporelle des paramètres de rugosité mesurés par profilométrie tactile (à droite). Conditions de traitements utilisées : mélange N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (90/10 sccm), 400 °C, 600 W de puissance microondes sur les antennes ECR, polarisation de – 100 V. Données issues de la thèse de T. Thiriet [T2].

L'analyse de l'impact d'un grenailage sur les propriétés des traitements thermochimiques a constitué une part importante des activités que j'ai conduites avec T. Thiriet [P12]. Les nitrurations des alliages ont été réalisées dans les réacteurs diode et DECR. En l'absence de prétraitement, nos études sur échantillons polis miroir ont d'abord porté sur l'analyse du lien entre les paramètres du procédé (type de réacteur, application éventuelle d'un prétraitement de décapage sous plasma Ar/H<sub>2</sub>, nature du substrat, mélange gazeux, température de traitement) et le coefficient de diffusion de l'azote. Pour l'évaluation des teneurs superficielles en azote, une comparaison a été réalisée entre les données fournies par la technique SNMS (Secondary Neutral Mass Spectrometry) et celles issues du couplage entre un modèle élastique simple permettant l'évaluation des contraintes (à partir des données issues de diffractogrammes de rayons X) et une loi de Vegard pour l'azote. Ce travail, bien qu'illustrant les limites du modèle (déformations plastiques non prises en compte), a mis en évidence son utilité pour comparer entre eux des échantillons nitrurés lorsque les mécanismes de nitruration sont similaires. Le suivi de la topographie de surface a montré une évolution linéaire des paramètres de rugosité (Rt, Rp et Rv) en fonction de la racine carrée du temps de traitement (figure 4). Ce résultat a été obtenu à partir de nitrurations réalisées dans le réacteur ECR où la polarisation modérée appliquée sur les échantillons (autour de -100V) n'induit pas de fort bombardement ionique en surface. Les mécanismes de pulvérisation sont donc limités, à la différence de ce qui se produit en procédé diode (polarisation des substrats de l'ordre de – 500V). Ainsi, cette évolution des paramètres de rugosité met directement en évidence le phénomène d'extrusion dû aux contraintes survenant lors d'un traitement de nitruration ou de carburation, et mis à profit pour structurer les surfaces métalliques. Comme pour la thèse de Y. Guo, ces études ont marqué le point de départ de ma thématique de recherche portant sur la structuration et la fonctionnalisation des surfaces métalliques. Sur la surface, cette rugosité est liée au caractère anisotrope du traitement, avec le déchaussement plus ou moins marqué des grains en fonction de leur orientation cristallographique.

Sur l'Inconel 718 comme sur l'acier AISI 316L, nos travaux ont montré que le grenailage ne constitue pas, de prime abord, un atout pour optimiser la diffusion de l'azote. La contamination de surface, issue de produits pouvant provenir des billes et/ou de la sonotrode, voire de l'oxygène dans l'enceinte, joue un rôle dans ce comportement. La nature chimique de l'interface plasma/surface métallique sur les propriétés des couches nitrurées est une problématique qui fait partie de mon projet de recherche. Pour le grenailage, nous avons observé que, dans certains cas, l'élimination de la couche de contamination par polissage mécanique conduit à une augmentation significative des

cinétiques de nitruration, avec un fort accroissement de la dureté superficielle (gain d'un facteur 4 pour l'acier AISI 316L par exemple). Par ailleurs, la couche sous-jacente, caractérisée par une microstructure affinée, peut également constituer un obstacle à la diffusion de l'azote. Ceci concerne en particulier l'Inconel 718, matériau pour lequel la nanostructure formée aurait pour conséquence l'augmentation forte de la limite élastique. Or, lorsque l'azote diffuse dans un matériau, généralement un phénomène de déformation locale se produit. Cette couche nanostructurée pourrait donc constituer un frein à la nitruration car la déformation de composition serait plus difficile à réaliser, ce qui limiterait la diffusion de l'azote.

Pendant les travaux de T. Thiriet, nous avons établi une collaboration avec le laboratoire LEM3 à Metz, dans le cadre de la thèse de Youssef Samih portant également sur des procédés duplex alliant prétraitements mécaniques ou thermomécaniques (SMAT, laminage et traitement par faisceau d'électrons pulsés – HCPEB pour High Current Pulsed Electron Beam) et traitements thermochimiques. De ces travaux ont été publiés trois articles [P15-P17].

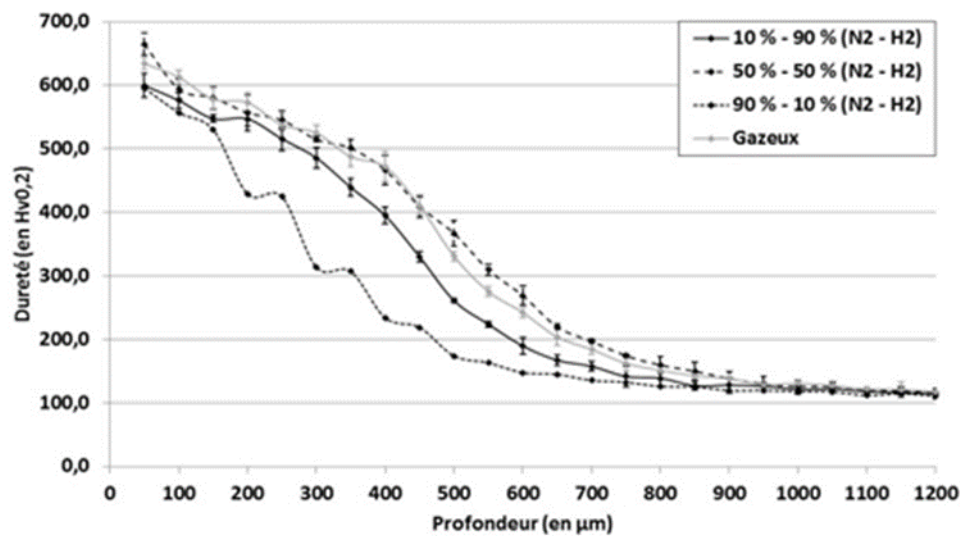
### ***Traitements par voie gazeuse et plasma - Etudes sur alliages binaires Fe-Cr - Contamination de surface***

Entre 2014 et 2018, j'ai codirigé la thèse d'Olivier Skiba [T4] (directeur de thèse : T. Czerwiec) dont l'objectif principal était de mettre au point un procédé de nitruration profonde (plusieurs centaines de microns) sur des pignons en acier (nuance 33CrMoV12) destinés à des applications de transmission de puissance. Financé par la société SAFRAN TECH, ce contrat de recherche incluait également un volet modélisation conduit par un second doctorant au sein du laboratoire MSMP (Mechanics, Surfaces and Materials Processing) à Aix en Provence. Le cycle de nitruration a été développé avec succès selon un procédé par voie gazeuse sous la direction et l'expertise de Jacky Dulcy, ingénieur de recherche CNRS au sein de l'équipe [P19]. Ce volet des travaux étant confidentiel, je ne suis pas en mesure d'en divulguer les détails. Je peux cependant indiquer qu'une étude paramétrique a mis en évidence le rôle clé de la température du substrat au cours du procédé. Son influence, supérieure à celle du potentiel de nitruration  $K_N$  et du temps de traitement, s'exerce sur la diffusion de l'azote ainsi que sur les mécanismes de germination/croissance des précipités formés. Son choix et son contrôle tout au long du procédé sont donc essentiels pour la maîtrise et la reproductibilité du traitement. Ce travail a également montré l'impact du potentiel de nitruration  $K_N$  sur les propriétés de la couche de combinaison formée en surface et qui régule le flux d'azote sous-jacent.

Au cours de cette thèse, une étude portant sur des traitements de nitruration dans le réacteur ECR a montré qu'il est possible de reproduire des couches de même nature (microstructure, gradient de dureté) que celles obtenues par voie gazeuse et prévues par le diagramme de Lehrer. Ce constat est fondamental puisqu'il démontre que la nitruration par plasma déporté peut se substituer aux procédés de nitruration par voie gazeuse encore fortement implantés dans l'industrie. Cela constitue d'importantes perspectives en matière de recherche et de collaborations, dans un contexte où l'équipe a été contrainte d'abandonner récemment l'activité par voie gazeuse, suite au départ en retraite (non remplacé) de Jacky Dulcy en 2019. Ces nitrurations ont été conduites sur des alliages ferritiques binaires contenant respectivement 1 et 3 % massique de chrome, ainsi que sur la nuance d'acier 33CrMoV12. Traitées simultanément pendant 48 h à 520 °C, ces nuances ont été soumises à trois mélanges plasma  $N_2/H_2$  contenant une proportion variable d'azote dans le débit total de gaz entrant dans l'enceinte (100 sccm) : 10 %, 50 % et 90 %. Ces traitements ont été comparés à celui obtenu par voie gazeuse, dans les mêmes conditions de température et de durée, sous un potentiel de nitruration  $K_N$  élevé de  $5 \text{ atm}^{-1/2}$ , correspondant à une configuration finale de couche de combinaison  $\varepsilon/\gamma'/\alpha$  ( $\varepsilon$  :  $Fe_{2-3}N$  ;  $\gamma'$  :  $Fe_4N$ ). La figure 5, extraite de la thèse d'O. Skiba, présente les gradients de dureté correspondant obtenus sur l'alliage binaire à 1% massique de chrome. Elle montre que le traitement



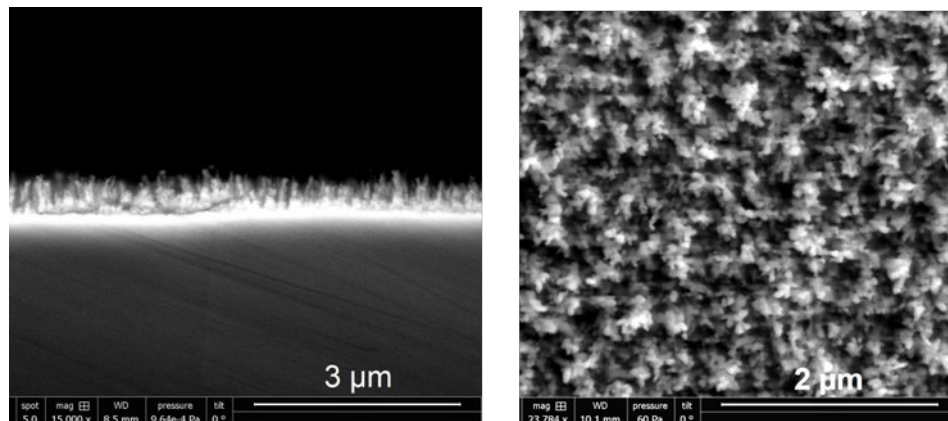
plasma réalisé avec 50% d'azote donne un profil de dureté très similaire à celui produit par voie gazeuse.



**Figure 5** : gradients de dureté mesurés sur un alliage binaire Fe-Cr à 1% massique de chrome, après nitruration gazeuse ( $K_N$  de  $5 \text{ atm}^{-1/2}$ ) ou par plasma ECR suivant différentes proportions de mélanges  $N_2/H_2$ . Données extraites de la thèse d'O. Skiba [T4].

Les résultats sont différents pour les deux autres mélanges : des duretés superficielles plus faibles et des profondeurs efficaces de nitruration respectivement inférieures d'environ  $75 \mu\text{m}$  et  $200 \mu\text{m}$ . Le traitement plasma réalisé avec 10% d'azote n'a pas révélé la formation de couche de combinaison, au contraire des deux autres pour lesquels l'analyse DRX a montré la formation de nitrures  $\epsilon$  et  $\gamma'$ . A 90 % d'azote, la couche de combinaison est proportionnellement plus riche en nitrures  $\epsilon$ . Cependant, sous cette atmosphère très riche en azote une couche superficielle de couleur noire et friable s'est formée sur les échantillons. Nous avons observé que sa présence a un impact négatif sur l'enrichissement en azote : les micrographies réalisées sur les alliages binaires ont montré l'absence d'aiguilles de  $\gamma'$  pour la nuance à 1 % massique de chrome ainsi qu'une faible présence de cellules de précipitations discontinues pour la nuance à 3 %, en comparaison avec le traitement réalisé sous 50 % d'azote. Ce résultat est d'autant plus surprenant que nos traitements en plasma ECR sont généralement réalisés dans des atmosphères riches en azote (80 à 90 %), conditions de forte réactivité vis-à-vis de la nitruration des aciers inoxydables austénitiques. Cependant, une couche semblable a été observée par Svetlana Tsareva [T8], dans un même mélange, sur des aciers inoxydables austénitiques mais à des températures plus faibles (autour de  $400^\circ\text{C}$ ). L'analyse d'une lame mince, prélevée sur l'un des échantillons qu'elle a traités, a révélé une forte présence de molybdène dans cette couche. Compte-tenu des températures de traitement utilisées, une migration du molybdène depuis l'acier vers la surface est à exclure. Nous avons donc émis l'hypothèse que cette couche superficielle, faisant partiellement écran à la diffusion de l'azote, se forme à partir du molybdène provenant du porte-échantillons du réacteur ECR. Ce dispositif est en effet constitué d'un plateau amovible sur lequel les substrats à traiter sont posés. Lors de la thèse de O. Skiba, les traitements à 10 et 50 % de  $N_2$  ont été réalisés avec un plateau en tantale. Pour 90 % de  $N_2$ , c'est le plateau en molybdène qui a été utilisé, cet échange ayant été fait de façon non volontaire au grès des expériences cumulées en lien avec nos différentes études. A ce stade, nous ne comprenons pas encore très bien le mécanisme de croissance de cette couche. Nous suspectons que lors de l'étape préalable de décapage, sous plasma  $\text{Ar}/H_2$  et avec une polarisation du porte-substrats de l'ordre de  $-100 \text{ V}$ , le plateau se pulvérise et du molybdène se redépose sur les échantillons. Associé au plasma très réactif, ce molybdène participe à la formation de ce revêtement. Son observation au MEB a révélé qu'il est constitué d'un tapis de nanoparticules, dont le taux de couverture et la répartition dépendent de la

polarisation lors de la nitruration. Pour des traitements longs (plus de trente heures), nos études ont montré la croissance de filaments riches en O, Fe, Mo et N (figure 6). La formation d'un oxynitride de fer est supposée. Cette structure filamentaire à l'échelle nanométrique confère un caractère très hydrophobe à la surface traitée, propriété toutefois éphémère car un simple frottement avec le doigt suffit à la faire disparaître. Nous avons très récemment publié un article dans la revue *Surface & Coatings Technology* montrant les propriétés de mouillabilité de la surface d'un acier en fonction des paramètres de nitruration [P30]. Il est disponible à la lecture au chapitre V de ce manuscrit. La présence de cette couche superficielle et, plus généralement, d'une couche de contamination, peut avoir un impact conséquent sur les propriétés du traitement (couche de combinaison, diffusion de l'azote, état de surface). Je reviendrai sur cette problématique dans la section suivante ainsi que dans mon projet de recherche.



**Figure 6** : images MEB d'une coupe transverse et de la surface d'un acier AISI 316L nitruré par plasma ECR pendant 37 heures. Conditions utilisées : mélange  $N_2/H_2$  (90/10 sccm), 400 °C, 800 W de puissance microondes, polarisation de – 50 V.

Après nitruration, l'étude microstructurale de l'alliage binaire Fe-Cr, contenant 3 % massique en chrome, a été conduite au MET après prélèvement d'une lame mince dans une zone située à 300 µm de profondeur. Les investigations ont révélé la présence de trois familles de nitrures se présentant sous forme de disques et se développant sur les plans de type  $\{110\}$  de la structure cubique centrée de la ferrite [P23]. A partir de micrographies STEM<sup>5</sup> en champ clair et HAADF<sup>6</sup>, le diamètre moyen de ces précipités a été estimé à 14,5 nm. Des calculs par transformée de Fourier inverse obtenue en sélectionnant l'intensité des réflexions de type  $\{200\}$  associées aux précipités observés sur des micrographies STEM en champ clair, ont permis de déterminer leur épaisseur moyenne à  $1,9 \pm 0,2$  nm. Avec ces données, nous avons estimé leur volume moyen puis leur fraction volumique égale à 4,4% dans la zone d'analyse de la lame mince. Cette valeur est très proche de celle donnée par le logiciel Thermo-Calc (4,7%), obtenue à partir de la valeur de la concentration en azote mesurée par microsonde de Castaing à cette profondeur. Ce résultat concordant a permis de valider notre méthode d'estimation de la fraction volumique de précipités et de constater que le système étudié était proche de l'équilibre thermodynamique local. Le calcul de la distance moyenne entre ces précipités (15,3 nm) conduit à une bonne estimation de la dureté, par comparaison avec les données expérimentales. Plus généralement, cette étude sur les alliages binaires Fe-Cr a révélé l'importance de l'influence de la géométrie des précipités sur la forme finale du gradient de dureté.

<sup>5</sup> Scanning Transmission Electron Microscopy

<sup>6</sup> High Angle Annular Dark Field

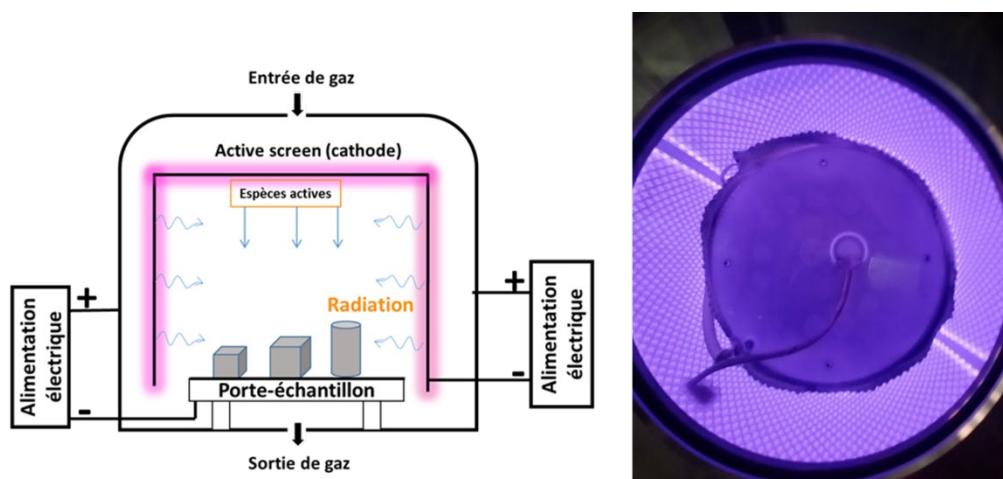
***Partenariat avec l'IRT M2P : acquisition et étude d'un réacteur de nitruration plasma à écran actif***

En septembre 2018, O. Skiba a intégré l'IRT M2P (Matériaux Métallurgie et Procédés), situé à Metz, en tant qu'ingénieur R&D pour les traitements thermochimiques. Cette arrivée a fortement contribué au renforcement des liens déjà tissés avec cet institut, quelques mois plus tôt, dans le cadre du projet TRANSFUGE piloté par l'IRT et dédié au développement de procédés innovants pour la transmission et les roulements du futur. J'ai été associé avec J. Dulcy à ce projet de grande envergure d'une durée de 4 ans et doté d'un budget de 10 M€. Le consortium est composé d'une trentaine d'industriels et d'une demi-douzaine de laboratoires. Dans ce contexte, nous avons réalisé trois études au cours de l'année 2018 : une synthèse bibliographique sur les procédés de traitement par boruration (auteur principal : T. Czerwiec), une recherche bibliographique couplée à une approche thermodynamique (Thermocal ©) et diffusionnelle (Dictra ©) portant sur la nitruration gazeuse haute pression (auteur principal : J. Dulcy), et enfin une étude portant sur l'évaluation des performances d'un four semi-industriel de nitruration récemment acquis par l'IRT et pouvant travailler en mode ASPN (Active Screen Plasma Nitriding) et DCPN. J'ai conduit cette troisième étude.

La technologie de nitruration ASPN a été développée au début des années 2000. Dans ce procédé, la charge est confinée à l'intérieur d'une cage métallique sur laquelle est appliqué un fort potentiel cathodique, tandis que les pièces à traiter sont reliées à la masse ou à un potentiel légèrement négatif. Dans cette configuration, le plasma est créé sur l'écran qui est à la fois source d'espèces nitrurantes et de chaleur par rayonnement (figure 7). Ce procédé suscite un très fort engouement dans la communauté des traitements de diffusion assistés par plasma. En effet, comme dans le réacteur ECR, cette configuration semble en mesure de pallier les principaux défauts communément rencontrés lors d'un traitement de nitruration DCPN (effets de bord, arcs électriques...) et pouvant induire des traitements inhomogènes ou une destruction partielle des pièces : perte de cote due au bombardement ionique, surchauffe localisée. Cependant, les fortes polarisations et la proximité entre l'anode (les parois du réacteur) et la cathode provoquent la pulvérisation de l'écran actif. Potentielle source de contamination sur les pièces à traiter, ce phénomène a fait resurgir le modèle dit de Kölbel qui postule que des nitrures de fer (FeN) sont formés dans la phase gazeuse par réactions entre des atomes de fer pulvérisés par les ions (majoritairement  $N_2^+$ ) et des atomes d'azote. Comme FeN est métastable, il se transforme en nitrure de type  $Fe_{2-3}N$  puis en  $Fe_4N$  à la surface des pièces à traiter, ce qui entraîne un dégagement d'azote pour une diffusion ultérieure. Ce modèle n'est qu'une hypothèse et le débat pour la description des mécanismes de transport de l'azote vers les pièces à traiter est encore largement ouvert, d'autant que les paramètres de contrôle du procédé ASPN sont nombreux : pression de travail, mélange gazeux utilisé, propriétés du ou des écrans actifs (nature du matériau, forme et taille des aspérités), distance inter-électrodes et distance écran-substrats, mode de polarisation des écrans et des échantillons...

Comprendre les mécanismes siégeant dans ce type de réacteur revêt un enjeu majeur pour l'optimisation du procédé. Dans le cadre du projet TRANSFUGE, j'ai dirigé le stage d'Ichem Bouhouche qui a travaillé sur des études comparatives de nitrurations réalisées sur des aciers faiblement alliés (XC10 et 25CrMo4) qui ont servi d'état de référence pour la caractérisation des couches de combinaison produites (phases  $\epsilon$   $Fe_{2-3}N$  et  $\gamma'$   $Fe_4N$ ) [RS34]. A l'IJL, nous avons effectué des traitements par voie gazeuse et plasma (configurations diode et ECR). Les résultats ont été comparés avec ceux obtenus dans le four de nitruration plasma de l'IRT. Il s'agissait de la première campagne d'expertise sur les performances de cet équipement industriel en configuration ASPN. Basée sur un traitement de référence par voie gazeuse réalisé dans le four de J. Dulcy (8 h, 500 °C,  $K_N$  de 5), l'étude conduite a montré qu'il est possible de produire des couches de combinaisons aux propriétés semblables par procédé diode, ECR et DCPN à l'IRT. Par contre, les traitements en mode ASPN se sont tous révélés moins performants, même après ajustement de paramètres comme la pression dans l'enceinte. Plus largement, cette étude préliminaire a montré les difficultés inhérentes

à l'utilisation et la caractérisation d'un équipement industriel. Les dimensions du réacteur de l'IRT (2,3 m de haut, 1 m de diamètre) et l'absence de hublots accessibles rendent fort complexes son instrumentation. Par ailleurs, l'utilisateur ne peut modifier à loisir et de façon indépendante l'ensemble des paramètres impactant le procédé. En l'occurrence, la puissance délivrée par le générateur, connecté à l'écran actif du four, est directement contrôlée par un automate dont l'action est contrainte par la température de traitement choisie. Cette régulation dépend de l'environnement régnant dans la chambre, soit la nature du mélange gazeux et la pression. Dans ce contexte, il est illusoire d'identifier de façon claire le rôle de chaque paramètre sur les performances du mode ASPN. Une véritable étude paramétrique à caractère fondamental, dans un réacteur de laboratoire, alliant propriétés du plasma et couches obtenues, s'est donc avérée nécessaire.



**Figure 7** : procédé de nituration par écran actif (ASPN). Vue schématique du concept (à gauche). Implantation dans la chambre du réacteur ECR (à droite) : photo prise au-dessus de l'enceinte. Images issues du rapport [R10].

Ainsi, en mars 2019 j'ai saisi l'opportunité de répondre à l'appel à projets RESEM (RESsources EMergentes) de l'IRT M2P. J'ai proposé et obtenu le projet PIPERADE : Plasmas de nIturation Produits par EcRans Actifs : Diagnostics et optimisation du procéDE [R10]. Structuré en trois actions (étude paramétrique d'un plasma ASPN de laboratoire, caractérisation des couches de nituration produites, validation des résultats sur réacteur ASPN de l'IRT M2P), ce projet de 18 mois a permis l'embauche d'Olivier Carrivain en tant que post-doctorant [T10]. Je l'ai encadré pendant quinze mois. Malgré les contraintes liées à la crise sanitaire, nous avons conçu et nous nous sommes dotés assez rapidement d'un réacteur ASPN de laboratoire (photo de droite figure 7). Formé d'une grille en acier inoxydable AISI 304L, l'écran actif de forme cylindrique mesure 340 mm de diamètre et 220 mm de haut. Il s'insère dans l'enceinte généralement dotée des sources ECR et dont les parois en acier sont protégées de l'intérieur par un écran thermique. Il est relié à un générateur de tension unipolaire DC pulsé. Pour caractériser ce procédé, nous avons mis en œuvre la spectroscopie optique d'émission (SOE) pour caractériser le plasma, ainsi que des mesures électriques par utilisation d'une sonde de courant. Sous une tension appliquée constante (de l'ordre de 400 V), l'évolution de la conductivité électrique ( $I/U$ ) du plasma a été étudiée dans divers mélanges  $N_2/H_2$ . Les résultats ont montré une conductivité maximale entre 10 et 20 % d'hydrogène, quelle que soit la pression (0,33 – 2 mbar). La densité de courant étant notamment proportionnelle à la densité électronique, nous avons estimé que ce type de mélange pouvait conduire à une réactivité optimale du plasma. L'analyse par SOE a semblé confirmer cette assertion : des maximums d'émission ont été relevés pour les espèces  $N$ ,  $N^+$ ,  $N_2$  et  $N_2^+$ , autour de 10 % dans des mélanges  $N_2/H_2$  à différentes pressions. Ces résultats sont tout à fait conformes à ce qui est habituellement pratiqué en nituration plasma, la littérature montrant que ce type de mélange conduit aux meilleures performances. Plus globalement, le spectre d'émission des plasmas  $N_2/H_2$  produits est dominé par le premier négatif ( $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ ) de  $N_2^+$  et le second positif ( $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ ) de  $N_2$ . En plasma d'azote pur (pression de 0,5 mbar), des études résolues en temps dans

la gamme spectrale 242-262 nm ont permis le suivi des intensités des bandes de NO juste après une remise à l'air du réacteur. En décroissance exponentielle (temps caractéristique de 55 minutes), ces bandes diminuent progressivement au bénéfice du quatrième positif de l'azote moléculaire ( $D^3\Sigma_u^+ - B^3\Pi_g$ ) et des raies du fer qui deviennent alors observables. Fait marquant, la détection de ce système assez peu étudié dans notre communauté, est également rendue possible dès le début de la décharge en mélange  $N_2/H_2$ . Dès suppression de l'hydrogène, ce système est dissimulé par les bandes de NO qui redeviennent très intenses. Leur détection indique que la contamination du plasma par des espèces contenant de l'oxygène n'a pas cessé, même en présence d'hydrogène dont le rôle exact reste encore à élucider. Ces espèces contenant de l'oxygène proviennent essentiellement de la désorption de la grille et des parois du réacteur qui chauffent. Cette étude très originale, qui remet au cœur du débat le rôle de l'hydrogène sur la décontamination et l'optimisation des plasmas de nitruration, a fait l'objet d'un article publié au Journal of Applied Physics [P28]. Il est consultable au chapitre V de ce manuscrit. Un second est en cours d'écriture. Les retombées de ces travaux sont très importantes pour le contrôle du procédé ASPN.

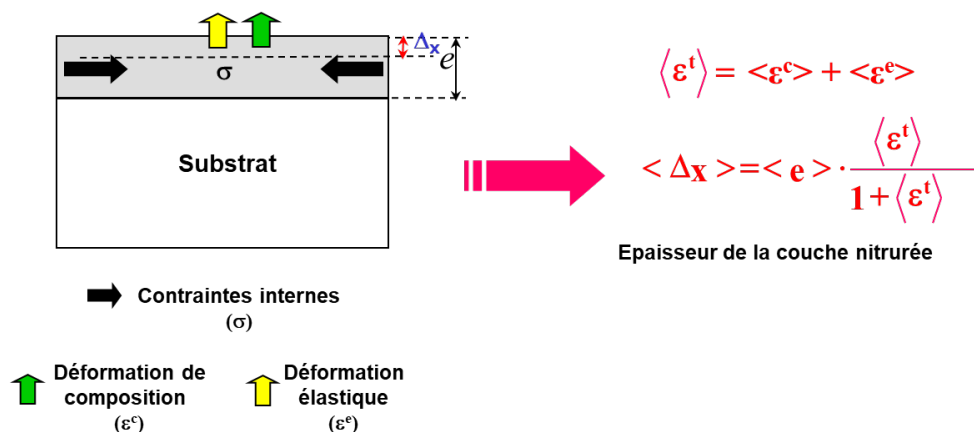
Des campagnes de nitruration ont été réalisées dans les deux dispositifs. A l'IJL, nous avons obtenu les meilleurs résultats à basse pression (0,5 mbar) sous mélange  $N_2/H_2$  avec 20 % d'hydrogène. Cela est en accord avec les caractérisations du plasma. Des analyses SDL sur échantillons en acier inoxydable austénitique AISI 316L ont révélé la présence d'une importante couche d'oxyde superficielle (100 nm d'épaisseur) après nitruration en azote pur. Cette couche, qui fait barrière à la nitruration, diminue fortement lorsque la proportion d'hydrogène dans le mélange augmente (de 20 à 50 %). Ce résultat est aussi directement lié aux observations du plasma par spectroscopie d'émission (bandes de NO). Il montre que l'hydrogène a un effet positif, dont la nature est à définir, sur l'état de contamination de la surface à traiter. Dans le réacteur de l'IRT, difficilement contrôlable comme indiqué plus haut, des traitements sur acier AISI 316L en mélange  $N_2/H_2$  avec 20 % d'hydrogène dans une gamme de pression 0,5 – 2,5 mbar, ont conduit à la formation d'une couche de nitruration peu épaisse, de l'ordre de 1  $\mu m$  après 6 heures à 400 °C. A 0,5 mbar, les analyses SDL ont révélé la présence d'une zone riche en oxygène située à 150 nm de profondeur. Deux hypothèses sont actuellement à l'étude : la formation d'un oxyde de chrome dès les premiers instants du traitement, ou le dépôt d'une couche suite à la pulvérisation de l'écran actif. Des analyses SDL de l'écran actif de l'IJL ont montré de grandes similitudes de compositions avec les résultats obtenus sur les échantillons, en particulier la forte teneur en azote relevée sur les cent premiers nanomètres (au-delà de 50 at%). Dans les deux équipements et pour un mélange donné, cette concentration élevée diminue avec la pression. Un traitement réalisé en hydrogène pur a conduit, de façon très surprenante, à de meilleurs résultats qu'en mélange  $N_2/H_2$  avec 20 % d'hydrogène (profil de nitruration plus classique sans concentration superficielle en azote au-delà de 50 at%). L'hypothèse avancée est que, sous hydrogène pur, les processus de pulvérisation de la grille étant moins intenses la contamination de la surface des échantillons à traiter est plus faible. Sous cette hypothèse, la nitruration est réalisée principalement via l'azote qui se désorbe de l'écran et sans doute des parois du réacteur. Une partie de mon projet de recherche est consacré à la poursuite de ces études (partie III.1.2).

Les résultats de ce projet ont fait ressortir des différences entre notre réacteur de laboratoire et celui de l'IRT M2P. A ce stade de nos investigations, nous ne pouvons confirmer ou infirmer l'hypothèse de Kölbel pour la description des mécanismes de nitruration. L'écran actif est à la fois source de contamination, nitruré et pulvérisé. Cette contamination joue un rôle important sur les performances du traitement. A cause de la crise sanitaire, toute une partie des investigations prévues par microscopie électronique à balayage et à transmission n'ont pu être menées. Il en est de même pour les observations des plasmas par spectrométrie de masse. Je souhaite ardemment pouvoir poursuivre cette étude, au travers de nouveaux projets de recherche qui sont actuellement en gestation avec l'IRT M2P. Grâce à PIPERADE, nous avons enrichi notre plateforme d'élaboration. Ce projet m'a également permis d'encadrer les travaux de Fresnelle Tenanguena en tant que stagiaire de M2 [RS38]. Outre l'article accepté, deux sont en préparation. J'ai présenté des résultats de ce projet lors



du congrès Platinium organisé en septembre 2021 [C68] et j'ai été sollicité pour présenter une « keynote » sur ce sujet lors du prochain congrès PSE à Erfurt en septembre 2022 [C72].

### II.3.2 Animateur de la thématique : structuration de surface des aciers

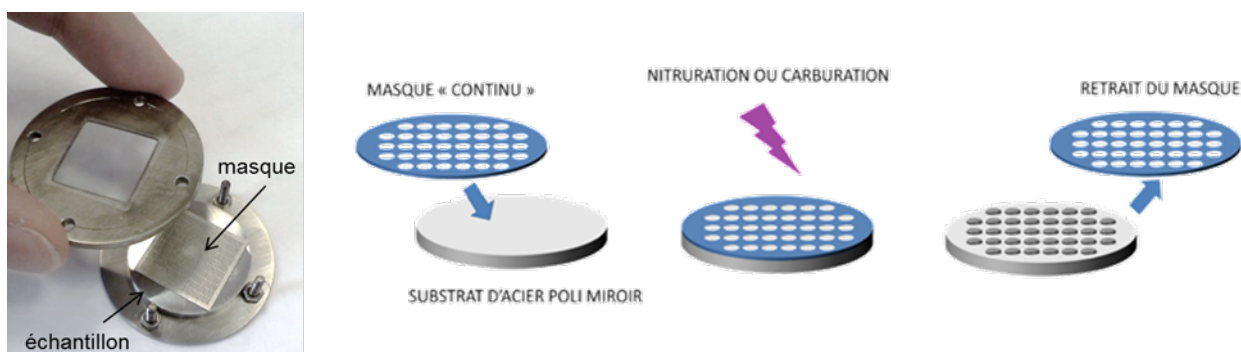


**Figure 8** : estimation du gonflement vertical de l'acier à partir de la mesure de l'épaisseur de la couche nitrurée et de l'estimation des déformations élastique et de composition du matériau. Schéma issu de la présentation au congrès A3TS [C121].

Depuis 2010, j'anime au sein de notre équipe les activités de recherche dédiées à la structuration de surface de pièces métalliques aux échelles micrométriques et submicroniques. Cette activité est d'abord née du constat qu'un matériau métallique soumis à un traitement thermochimique connaît un gonflement de sa surface [P10-P11]. Ce gonflement est dû à la fois aux contraintes de compression (pouvant atteindre plusieurs gigapascals) et à la déformation de composition lors de l'insertion d'azote ou de carbone dans le matériau. Cette dernière dépend elle-même de la concentration en azote et/ou carbone et de l'épaisseur de la couche obtenue (figure 8). Pour une description plus précise, avec des exemples d'application, le lecteur peut consulter l'article [P11] qui est donné au chapitre V.

Réalisé à travers un masque recouvrant partiellement certaines zones, ce type de traitement peut donc conduire à la formation de motifs « positifs » de taille micrométrique : typiquement des plots de 1 à 2  $\mu\text{m}$  de hauteur après quelques heures de nitruration d'un acier AISI 316L. La figure 9 illustre schématiquement le procédé mis en œuvre. Suivant les caractéristiques de ces structures (forme, dimensions, organisation, taux de couverture), il est ainsi possible de modifier, optimiser ou apporter de nouvelles fonctionnalités aux surfaces. M'appuyant sur mon expérience en gravure sèche des matériaux semi-conducteurs pour la microélectronique, j'ai rapidement développé cette thématique en introduisant dans l'équipe des techniques innovantes de gravure de surfaces métalliques par plasma. En m'associant au réseau Renatech du CNRS, j'ai monté en 2010 le projet exogène<sup>7</sup> **ASAMDI** (Acier Structuré à l'Aide d'un Masque Déposé puis nItruration) en collaboration avec le Laboratoire de Photonique et Nanostructures à Saclay (LPN, aujourd'hui C2N). D'un montant de 17 000 €, cette étude m'a permis de disposer des moyens d'élaboration de la centrale de technologie du LPN pour réaliser les premiers essais de structuration d'un acier inoxydable AISI 316L par dépôt d'un masque de silice sur substrat poli miroir. Nos travaux portant sur l'étude de l'interaction entre l'austénite expansée à l'azote et le masque ont fait l'objet de nombreuses communications [P24, C30-C31, C84, C118, C120]. Le succès et les perspectives de ces recherches m'ont conduit à déposer puis piloter successivement les projets ANR **MicroGame** (2012-2015) et **SPOT** (2018-2022).

<sup>7</sup> Un projet exogène correspond à une réalisation (technologie/épitaxie/analyse structurale) effectuée pour le compte d'un (ou plusieurs) laboratoire(s) extérieur(s) telle que le maître d'ouvrage du projet est externe au laboratoire dont dépend la centrale de technologie. Définition issue du site du réseau RENATECH : <https://www.renatech.org/fr/un-partenaire-fiable-pour-innover/>

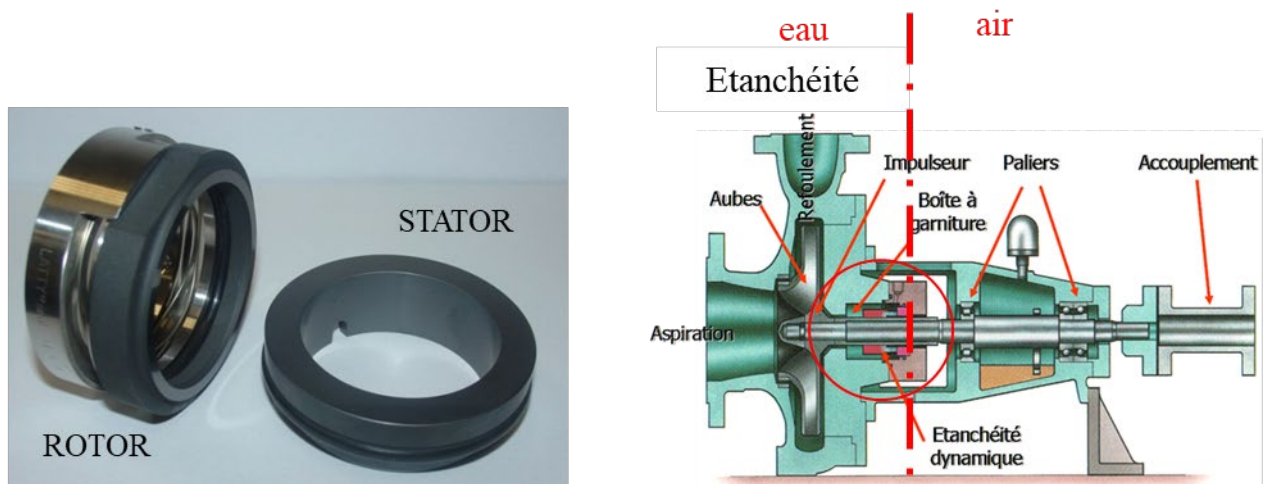


**Figure 9** : principe de la nitruration sélective pour la réalisation d'une structuration positive.

Pour cette thématique de recherche, mon ambition est de mettre en œuvre et de caractériser toute une gamme de procédés innovants combinant la structuration et les traitements thermochimiques. Ces travaux drainent des applications très diverses et des enjeux majeurs dans un grand nombre de secteurs. Parmi eux, citons : les transports (ex : gestion des frottements, protection contre le givre, antifouling), la santé (ex : surfaces anti-bactériennes, production de sites de croissance osseuse sur prothèses), la sécurité (ex : marquage de pièces sensibles) ou encore l'énergie (ex : mouillabilité de surface d'échangeurs de chaleur). Ces enjeux sont directement liés aux problématiques sociétales actuelles que sont le développement durable (meilleure gestion des matières premières, maîtrise des rejets dans l'environnement), l'industrie du futur (nouveaux matériaux intelligents) et la protection des biens et des personnes. Ce large spectre participe à la multiplication des sujets d'études et aux divers soutiens apportés (contrats de recherche, nouveaux partenariats académiques, pôles de compétitivité). Ceux-ci m'ont notamment permis d'investir dans la jouvence ou l'achat de nouveaux équipements (porte-échantillons chauffant et polarisable dans le réacteur muni de la source ECR, profilomètre tactile, AFM portable, sérigraphe). Mon champ d'investigations s'est élargi, me conduisant à rencontrer et à échanger avec de nouvelles communautés (ex : mécaniciens, tribologues, acteurs travaillant sur la mouillabilité des surfaces).

### ***Le projet ANR MicroGame***

En 2011, j'ai répondu à l'appel à projets Mat&Pro de l'ANR pour lequel j'ai déposé le projet **MicroGame** (**M**icrotexturation de surface d'aciers par nitruration : application à l'étanchéité de garnitures mécaniques à contact lubrifié ; ANR-11-RMNP-0008) que j'ai coordonné entre 2012 et 2015 [R4-R6]. Réunissant deux partenaires universitaires (IJL et Institut Pprime à Poitiers) et deux industriels (sociétés LATTY et IREIS), ce projet a reçu un soutien global de l'ANR de 830 k€ dont 350 k€ pour l'IJL (coût total du projet : 2 M€). Ce budget a permis le financement de deux doctorants : Mohand Adjemout, recruté à l'Institut Pprime et Aurore Andrieux dont j'ai codirigé les travaux à l'IJL (directeur de thèse : T. Czerwicz) [T3]. L'objectif de MicroGame était de permettre l'emploi d'un acier inoxydable de type AISI 316L pour la fabrication de garnitures mécaniques grâce à un traitement thermochimique (amélioration des propriétés mécaniques) couplé à une structuration de surface optimisée pour l'abaissement du coefficient de frottement et la génération de portance hydrodynamique. D'ordinaire, ces pièces d'étanchéité utilisées dans des pompes sont fabriquées en carbure de silicium, matériau cher, difficile à usiner et non recyclable (figure 10).



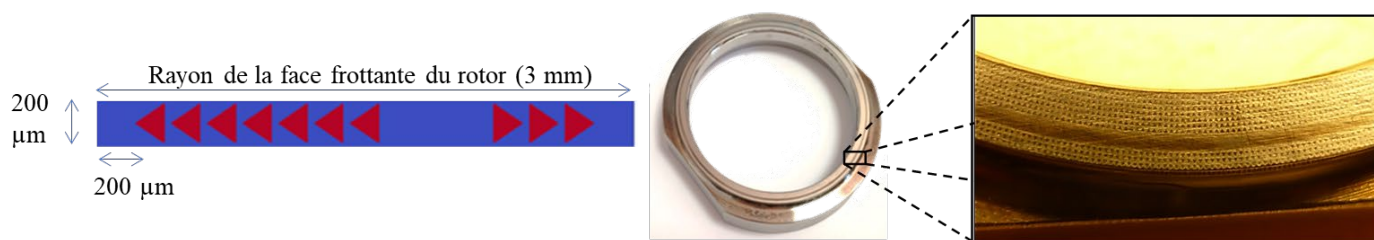
**Figure 10** : garniture mécanique en SiC (à gauche). Mise en œuvre dans une pompe (à droite). Images tirées du manuscrit de thèse d'A. Andrieux [T3].

M. Adjemout a développé un modèle hydrodynamique du contact lubrifié entre le stator et le rotor, pièces composant la garniture. Pour cela, des outils classiques de modélisation, associant la résolution de l'équation de Reynolds couplée à un algorithme de cavitation, ont été utilisés pour calculer la distribution de pression fluide entre les surfaces. Ces outils permettent de déterminer l'épaisseur du film fluide, le niveau de frottement et de fuite. Au démarrage des travaux, une première étude sur un seul motif de texture a permis de définir la densité de texturation et le rapport d'épaisseur (film sur profondeur de cavité) nécessaires pour optimiser la lubrification. Puis un travail avec deux motifs a été conduit pour mettre en évidence les effets collectifs. Enfin, une dernière étude théorique a été menée en considérant les interactions thermoélastiques fluide-structure. Ces travaux de modélisation et de simulation ont révélé qu'une structuration sous la forme de motifs triangulaires de taille micrométrique et positionnés tête-bêche était la plus appropriée pour la réduction du frottement. Ainsi, ce projet a conduit à la définition d'une structuration originale permettant la création d'un effet collectif, ce qui n'avait encore jamais été démontré avec d'autres types de structures. Sur un rayon de la surface du rotor soumise au frottement, cette configuration contient une série de cavités triangulaires de 160  $\mu\text{m}$  de côté, 300 nm de profondeur et couvrant 21% de l'interface de contact (figure 11). Cet arrangement permet le contrôle du débit de fuite de l'étanchéité, ce qui constitue un fait marquant du projet. Le lecteur pourra découvrir tous ces détails et les résultats dans la publication [P21] qui est disponible au chapitre V.

A l'IJL, j'ai travaillé avec A. Andrieux sur le développement de procédés duplex alliant structuration et traitement thermochimique. A cette fin, des études cinétiques de nitruration et de carburation à basse température ( $< 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ont été menées dans le réacteur ECR pour caractériser les couches formées, estimer le gonflement induit par ces traitements et mesurer les profils de dureté. Des mesures de hauteurs de marche par profilométrie tactile entre une zone masquée (morceau de wafer de silicium simplement posé sur l'échantillon) et l'acier traité, ont conduit à des tracés de gonflement en fonction du temps. Pour les nitrurations, nous avons montré que sous mélange  $\text{N}_2/\text{H}_2$  avec 90 % d'azote, une nitruration de 8 h à  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  produit un gonflement de 1,6  $\mu\text{m}$ . Il ne s'agit pas d'une valeur limite puisque, dans ces conditions de traitement, la concentration superficielle en azote n'a pas atteint sa valeur d'équilibre. Pour les carburations, nos essais ont abouti à un gonflement maximal de 1,4  $\mu\text{m}$  après 32 heures de traitement, en mélange  $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$  (20/20/0,77 sccm) à  $415\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nous avons complété cette étude avec le développement d'un modèle élastique, basé sur l'hypothèse d'une déformation de composition du matériau liée uniquement à la mise en solution solide des atomes d'azote ou de carbone.

Ces résultats nous ont conforté dans la possibilité d'obtenir des motifs triangulaires de quelques centaines de nanomètres de profondeur. Pour leur réalisation, nous avons travaillé sur plusieurs





**Figure 11** : configuration de structuration optimale composée de motifs triangulaires de taille micrométrique (à gauche). Réalisation par gravure ionique à travers masque sur la surface frottante du rotor de la garniture (à droite). Schéma et photos issus de la thèse d'A. Andrieux [T3].

techniques de masquage de l'acier : la sérigraphie (application d'une couche protectrice à travers un pochoir), la fusion laser sélective<sup>8</sup>, la photolithographie (fabrication d'un masque en silice par des méthodes issues de la microélectronique). La stratégie visait à déposer un masque discontinu sous la forme d'un réseau de plots triangulaires tel que défini par la modélisation. Un traitement thermochimique adapté devait ensuite conduire au gonflement contrôlé des zones non protégées par ce masquage. Une dernière étape d'enlèvement du masque devait alors révéler la structuration sur une surface durcie. Les techniques de masque testées n'ont malheureusement pas été concluantes, la forme triangulaire étant assez complexe à obtenir ou préserver avec une résolution suffisante. En particulier, l'interaction entre le masque et l'austénite expansée conduit à la déformation des plots soumis à de fortes contraintes de compression. Nous avons donc développé une autre méthode impliquant une étape de gravure par bombardement ionique à travers un masque en nickel dont les motifs triangulaires sont percés par laser. Ce procédé, mis au point dans le réacteur ECR, utilise des mélanges plasmas Ar/H<sub>2</sub>. Simplement posé sur la pièce à structurer, le masque est réutilisable. La figure 11 montre le bon transfert de motifs ainsi obtenu. Cette structuration est suivie d'un traitement thermochimique de carburation dont nous avons calibré les conditions (température, durée, atmosphère) pour garantir des propriétés de durcissement suffisantes tout en préservant la résistance à la corrosion. Des tests de fonctionnement ayant révélé un grippage important lors de la période de rodage, le dépôt d'une couche dure de carbone a été nécessaire pour protéger efficacement la surface. Cette couche de carbone amorphe, mise au point par IREIS, a été adaptée spécifiquement pour les aciers inoxydables et évite la corrosion par couplage galvanique, ce qui est en général observé avec ce genre de revêtements qui présentent des sous-couches à caractère métallique. La contrepartie de l'absence de sous-couche métallique est une résistance à la rayure moindre qui est compensée par le durcissement de l'acier après carburation. Le rotor ainsi structuré et traité a été testé à Pprime sur un banc spécifiquement développé dans le cadre du projet. Les résultats ont clairement montré les bénéfices de la surface métallique fonctionnalisée : une température de contact réduite jusqu'à 40 % par rapport à des surfaces lisses et une diminution de 50 % du couple de frottement [P21].

En parallèle à ces aspects procédés, nous avons travaillé sur la nature des couches formées après traitement thermochimique. Les gradients de concentration déterminés par SDL ont montré que la formation des couches nitrurées et carburées relève de mécanismes plus complexes que ceux régis par une simple diffusion. Pour les nitrurations, l'exploitation des données SDL suggère l'existence d'interactions à courte distance (SRO : short-range order) entre des atomes d'azote et de chrome, étape préfigurant la formation de nitrures lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. Cette hypothèse a été confortée par des calculs issus d'un modèle de diffusion-précipitation (utilisation du logiciel Dictra© et de Thermocalc©) donnant un profil d'azote en bon accord avec le profil expérimental obtenu dans des conditions similaires. Nous avons également suggéré un mécanisme de piégeage réversible (réaction d'association secondaire) d'une fraction d'azote introduite dans l'austénite en solution solide. L'étude de lames minces extraites dans un échantillon nitruré pendant

<sup>8</sup> En anglais : SLM (Selective Laser Melting). Pour la fabrication d'un réseau de micro-plots métalliques formant un masque sur le substrat à nitrurer, j'ai travaillé en collaboration avec le laboratoire LERMPS (devenu ICB) de l'Université de Technologie de Belfort Montbéliard.

8 h à 400°C a révélé la présence simultanée de deux phases : l'austénite expansée et une sur-structure CFC de type  $M_4N$ . Je reviendrai sur ces points dans mon projet de recherche. Des investigations par spectroscopie Mössbauer d'un échantillon nitruré puis recuit à plusieurs reprises ont par ailleurs permis d'avancer l'hypothèse suivante : proche de la surface, la couche nitrurée est composée d'une phase d'austénite expansée associée à une phase martensitique ne contenant pas ou très peu d'azote. Lors des recuits, la phase d'austénite expansée disparaît. Du CrN, de l'austénite ne contenant pas d'azote et de la martensite se forment [P25].

Au terme du projet, un démonstrateur fonctionnel a été présenté à l'ANR. Les travaux réalisés ont fait l'objet de nombreuses communications scientifiques dont des exposés oraux et des posters dans une vingtaine de congrès internationaux et nationaux [ex : C36, C38, C42, C45-46, C52, C95-96, C99, C104, C106].

### ***Frottement à sec de surfaces métalliques structurées et nitrurées***

L'expérience acquise grâce à MicroGame, en particulier dans la mise au point de traitements duplex combinant structuration de surface métallique et traitement thermochimique, nous a conduit à démarrer une étude portant sur la durabilité de motifs soumis à des sollicitations mécaniques sévères. Entre 2017 et 2020, j'ai ainsi codirigé les travaux d'Anastasiia Pavlik dont la thèse a été cofinancée par le LabEx DAMAS<sup>9</sup> et la Région Grand Est [T5]. Associant l'IJL et le laboratoire LEM3 à Metz (directeur de thèse : Sylvain Philippon), cette collaboration entre nos deux équipes, alliant expertises en traitement des matériaux et thermomécanique, constituait une première. Ses objectifs étaient de caractériser l'influence de traitements duplex (structuration de surface puis nitruration) sur l'évolution du coefficient de frottement et la durée de vie des motifs. Il s'agissait également de déterminer les mécanismes d'usure en mettant en évidence le rôle joué par les propriétés des structures : forme, dimensions, densité et nature de la phase formée après nitruration. L'application visée concernait le frottement mécanique non lubrifié.

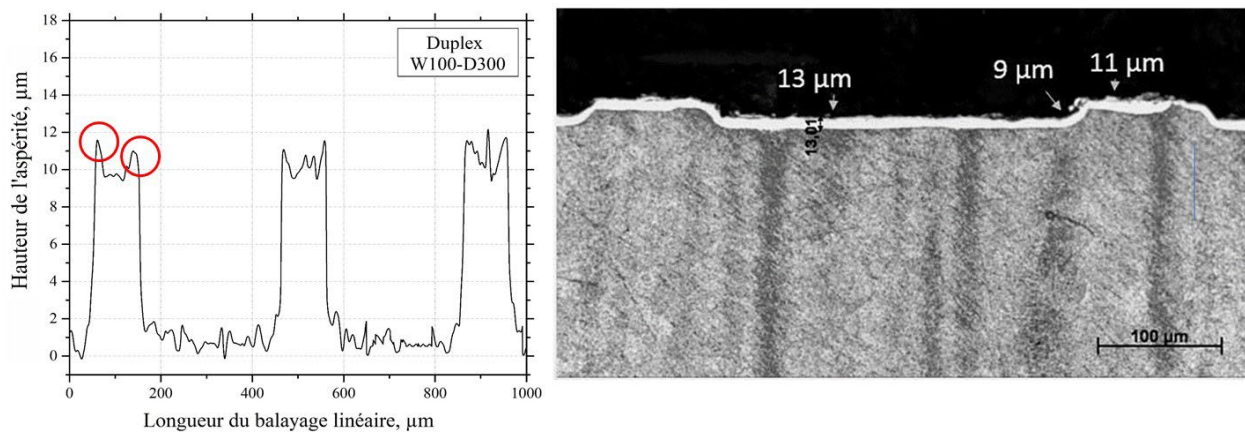
Pour cette étude, nous avons travaillé sur des substrats en acier AISI 316 LM. Préalablement polis miroir (rugosité moyenne arithmétique  $R_a$  inférieure à 0,03  $\mu\text{m}$ ), nous les avons structurés suivant la méthode développée lors de la thèse d'A. Andrieux : à travers des masques en acier posés sur les échantillons, une gravure physique a été réalisée par pulvérisation ionique en mélange plasma Ar/ $H_2$  dans le réacteur ECR. Les paramètres ont été ajustés pour optimiser la cinétique de gravure (vitesse moyenne de 1  $\mu\text{m/h}$ ) tout en limitant l'échauffement des substrats. Deux lots d'échantillons ont été produits : une série possédant un réseau linéaire de tranchées de 100  $\mu\text{m}$  de large et séparées de 100  $\mu\text{m}$  (identifiés W100-D100) et une autre comportant un réseau linéaire de tranchées de 300  $\mu\text{m}$  de large et espacées de 100  $\mu\text{m}$  (W100-D300). Dans la suite, les zones entre tranchées sont désignées comme aspérités. Le temps de gravure choisi étant de dix heures, la profondeur des tranchées et donc la hauteur des aspérités est voisine de 10  $\mu\text{m}$ . L'observation des surfaces à l'aide d'un interféromètre optique a montré la bonne anisotropie des motifs (flancs quasi verticaux formant un angle compris entre 91 et 92 ° par rapport à l'horizontale) et l'apparition d'une certaine rugosité en fond de tranchées ( $R_a$  de 0,15) qui peut provenir de divers facteurs : un rendement de pulvérisation différent suivant l'orientation cristalline des grains impactés, la présence de joints de grains, les mécanismes de micro-masquage dus au re-dépôt des espèces pulvérisées.

Ces surfaces structurées ont par la suite été renforcées grâce à une nitruration de 8 h réalisée à basse température (400 °C), dans un mélange plasma  $N_2/H_2$  contenant 80 % d'azote. L'objectif était de former une couche d'austénite expansée sur au moins toute la hauteur des aspérités. En fond de tranchées, là où le bombardement ionique s'est exercé, l'observation de coupes transverses a révélé la présence d'une couche de nitruration homogène d'épaisseur moyenne de 13  $\mu\text{m}$  (image prise au microscope optique à droite de la figure 12). En revanche, celle-ci est inhomogène au niveau des aspérités : globalement supérieure à 10  $\mu\text{m}$ , elle s'affine fortement par endroits avec des zones

---

<sup>9</sup> Laboratoire d'Excellence : Design des Alliages Métalliques pour Allègement des Structures

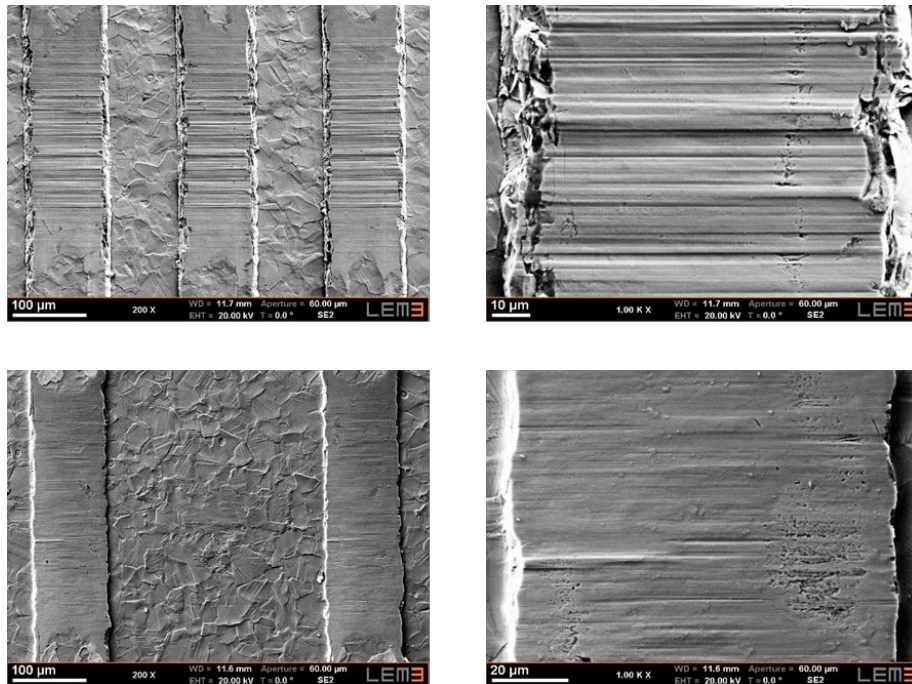
d'épaisseur inférieure à 4  $\mu\text{m}$ . Nous n'avons pu donner d'explications claires à ce résultat pendant la thèse. Cependant, le couplage entre le faciès local de la surface et le gradient du champ de contraintes formé au cours du traitement peut en être l'une des causes. D'un point de vue morphologique, la nitruration conduit à la formation de protubérances au sommet des aspérités, leur conférant un aspect de « tête à cornes » lorsqu'on réalise des profils à deux dimensions (ces zones sont repérées par des cercles rouges à gauche de la figure 12). Ce gonflement, d'une hauteur de 1 à 2  $\mu\text{m}$ , est symétrique de part et d'autre du sommet et se retrouve sur toute la longueur des aspérités. Nous avons attribué cette particularité à un phénomène de surtraitement dans ces zones qui présentent une arrête après gravure. En faisant abstraction de ce défaut, l'analyse dimensionnelle globale a montré que la nitruration ne fait pas évoluer de façon significative la hauteur et la largeur des aspérités. Ce résultat sera à nouveau constaté lors des travaux de thèse de Fériel Laourine que je décris dans la dernière partie de ce chapitre.



**Figure 12:** profil 2D d'une surface duplex (gravure puis nitruration en configuration W100-D300 ; à gauche). Analyse métallographique d'une coupe transversale de l'échantillon (à droite). Documents issus de la thèse d'A. Pavlik [T5].

Les essais de frottement, à sec et à température ambiante, ont été réalisés à l'aide d'un tribomètre en configuration bille/plan et en mode alternatif pour réaliser des glissements perpendiculaires aux aspérités tout le long d'un cycle (aller et retour) de longueur totale 16 mm. En préambule à cette étude, un important travail d'optimisation des paramètres de mesure du tribomètre a été nécessaire afin d'évaluer correctement les coefficients de frottement (bonne prise en compte de la géométrie des motifs pour les deux configurations testées, réduction du rapport signal sur bruit). Pour cela, le rôle de la charge appliquée et celui de la vitesse de déplacement de la bille en alumine ont été préalablement évalués. Nous avons montré que, sans l'étape de nitruration, des surfaces simplement structurées et soumises à ce type de sollicitation mécanique résistent peu : au-delà de quelques cycles (d'une dizaine à quelques centaines, suivant les configurations), les aspérités ont complètement disparu suite à une importante usure abrasive et adhésive. Le coefficient de frottement, initialement assez bas ( $\mu$  autour de 0,1), retrouve alors des valeurs identiques à celle mesurée sur une surface de référence non structurée et non nitrurée ( $\mu = 0,6$ ). Testées dans les mêmes conditions, les surfaces duplex ont présenté une bonne durabilité, avec la persistance des motifs au-delà de 5000 cycles, comme l'attestent les images MEB présentées figure 13 (partie gauche). Sur la surface duplex W100-D100, le coefficient de frottement est réduit ( $\mu_{\text{max}} = 0,48$ ), tandis qu'il est augmenté sur la W100-D300 ( $\mu_{\text{max}} = 0,69$ ) par rapport à la référence. Pour ces deux configurations, nous avons étudié les mécanismes d'usure et tenté d'établir des corrélations entre les aspects mécaniques du contact bille-surface duplex et les caractéristiques relevées portant sur des aspects morphologique (évolution dimensionnelle des aspérités), chimique (création d'un tribofilm) et microstructural (déformation des grains, transformation de phase). Nos études ont révélé des résultats très différents entre les deux géométries choisies. Ces disparités tirent principalement leur origine de la distance séparant deux

aspérités. Ce paramètre joue sur la profondeur de pénétration de la bille lorsqu'elle est située entre deux aspérités : de quelques centaines de nanomètres pour une surface W100-D100, cette valeur atteint pratiquement 4  $\mu\text{m}$  pour la configuration W100-D300. Au cours du glissement, cela engendre un temps de contact bille/aspérité plus important. Nous avons alors démontré que la puissance mécanique moyenne engendrée par la force normale lors de l'interaction bille/aspérité est environ trois fois supérieure sur une surface W100-D300 que W100-D100. Cette dynamique différente de la bille induit des changements significatifs sur la répartition des débris générés et les modes d'usure des aspérités (principalement abrasive sur W100-D100, elle est la résultante de mécanismes combinés d'abrasion, d'adhésion, de fatigue et d'oxydation pour le W100-D300). Ces différences sont notamment visibles sur les images MEB de la figure 13 (partie droite).



**Figure 13** : images MEB des surfaces duplex W100-D100 (en haut) et W100-D300 (en bas) après 5000 cycles de frottement à sec. Les aspérités demeurent (à gauche), mais les mécanismes d'usure diffèrent (à droite). Photos issues de la thèse d'A. Pavlik [T5].

L'examen au MET de lames minces extraites sur le sommet des aspérités et au niveau de la piste d'usure, a révélé la formation d'un film d'oxyde fin et discontinu (5 à 30 nm) sur les aspérités W100-D100. Ce film est plus épais et continu (30 à 180 nm) sur W100-D300. L'effort mécanique important exercé sur les aspérités W100-D300 se traduit également par la présence de fissures de fatigue dans leur partie centrale et sur leurs flancs. La microstructure sous-jacente est aussi fortement impactée : les grains ont été déformés, allongés et écrasés dans le sens du mouvement de la bille. Enfin, nous avons décelé sur certains grains une transformation de phase avec la présence de martensite  $\epsilon$  et  $\alpha'$ , témoins d'une déformation mécanique sévère.

Les travaux d'A. Pavlik ont fait l'objet d'une publication [P26] consultable au chapitre V, ainsi que de communications internationales [C54-55, C57] et nationales [C127-129].

### ***Vers l'échelle submicronique pour diversifier le champ d'applications : le projet ANR SPOT***

Comme démontré dans les deux parties précédentes, notre méthode de structuration de surface métallique par bombardement ionique à travers un masque est simple et efficace pour obtenir des motifs aux formes bien contrôlées. Cette technique versatile n'est cependant pas bien adaptée pour la réalisation de motifs fins (ouverture inférieure à 20  $\mu\text{m}$ ) et au rapport d'aspect supérieur à l'unité : ces limitations sont liées à la taille du faisceau laser utilisé pour percer le masque et à une vitesse de



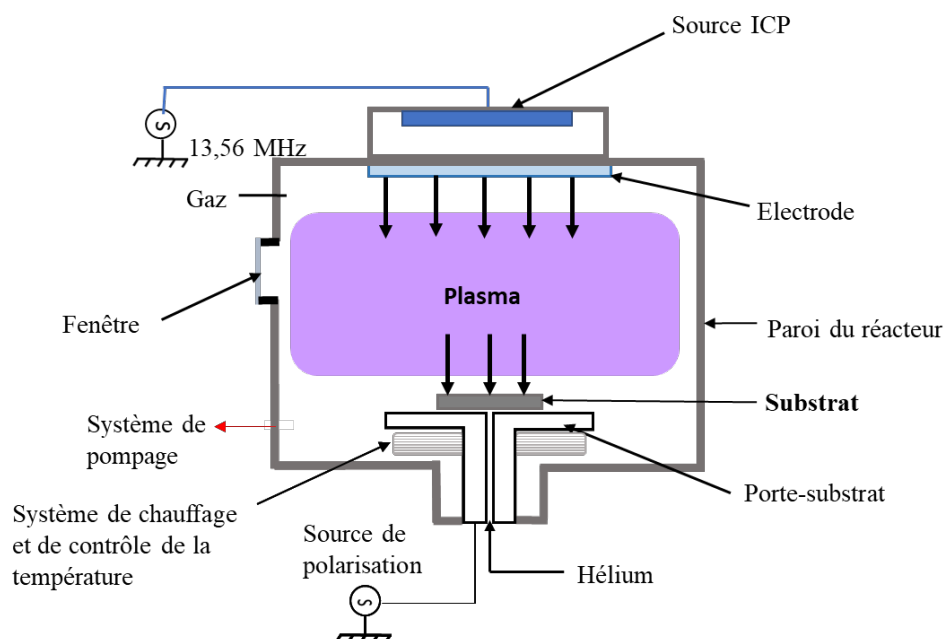
gravure maximale autour d'un micron par heure. De plus, la pulvérisation ionique étant dépendante de l'orientation cristallographique des grains, les fonds de motifs sont caractérisés par une certaine rugosité qui peut être accentuée par la présence de joints de grains. Comme je souhaitais pouvoir orienter mes recherches vers des applications dans le domaine de l'optique, la décoration ou encore la mouillabilité, il me fallait pouvoir développer d'autres méthodes de gravure permettant la réalisation de structures plus fines, plus profondes et aux états de surface bien nets.

J'ai ainsi déposé en 2017 le projet ANR **SPOT** (Steel submicronic Patterning by plasma etching for Optical applications and Tribological optimization) que j'ai coordonné entre novembre 2017 et avril 2022 (ANR-17-CE08-0029 ; défi 3 : stimuler le renouveau industriel) [**R8**, **R11**]. Ce projet avait pour objectif le développement et l'optimisation d'un ou plusieurs procédés de gravure par plasma halogéné pour structurer la surface de pièces en acier de type austénitique et martensitique jusqu'à l'échelle submicronique. Comme pour la thèse d'A. Pavlik, les structures complexes obtenues (tailles, formes, taux de couverture) devaient être renforcées par des traitements thermochimiques pour assurer la durabilité des motifs sous sollicitation mécanique ou produire une structuration à double échelle utile, en particulier, pour les applications dans le domaine de la mouillabilité. Pour ce projet, j'ai réuni un consortium composé de trois laboratoires (IJL, Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes, Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies à Saclay) et la société SILSEF. D'un coût total de 1,2 M€, ce projet a bénéficié d'un soutien global de l'ANR d'un montant de 503 k€ dont 157 k€ pour l'IJL. Deux chercheurs contractuels ont été recrutés grâce à ce financement : Guillaume Ledain, post-doctorant à Nantes pour le développement d'un modèle de gravure (18 mois), et Fériel Laourine, doctorante en co-tutelle IJL/C2N pour la réalisation des gravures et des traitements thermochimiques. Les travaux de F. Laourine ont été co-dirigés par T. Czerwicz (IJL) et S. Guilet (C2N) [**T6**]. En tant que responsable du projet, j'ai exercé un suivi très rapproché de ses études dans lesquelles je me suis fortement impliqué.

A l'IMN, G. Ledain a mis en œuvre un modèle de gravure multi-échelle composé de trois modules : un modèle cinétique global 0D d'un plasma ICP de mélange  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  pour le calcul des flux des espèces neutres et ionisées ainsi que de la température et des densités électroniques, un modèle de gaine pour la détermination des fonctions de distributions angulaire et en énergie des ions, un modèle de surface. L'objectif était de pouvoir prédire les propriétés des motifs après gravure, suivant des « paramètres machine » imposées : débits des gaz, pression dans l'enceinte, puissance RF injectée, dimensions du réacteur. Le modèle de surface est à l'échelle mésoscopique et s'appuie sur des techniques de Monte Carlo. Il est basé sur une méthode cellulaire qui quadrille la zone 2D soumise aux espèces de gravure. Ainsi chaque cellule, suivant la taille choisie, contient un certain nombre de sites qui peuvent représenter soit une partie du masque, soit une partie du substrat métallique. Le plasma est identifié à des superparticules qui représentent un nombre donné d'espèces identiques (ions ou neutres). Adsorption, réflexion isotrope (neutres) ou spéculaire (ions), re-dépôt, pulvérisation, gravure spontanée ou réactive sont les mécanismes d'interaction plasma/surface considérés dans ce modèle. Chacun d'eux est associé à une probabilité. La gravure chimique est réalisée par la formation de l'espèce volatile  $\text{FeCl}_3$  uniquement. Le chlore s'adsorbe aussi sur le chrome et le nickel jusqu'à créer des composés  $\text{CrCl}_3$  et  $\text{NiCl}_2$  qui sont non volatils dans les conditions de température et de pression régnant dans l'enceinte du réacteur. Pour la pulvérisation, les taux sont définis à partir des données calculées par le logiciel SRIM<sup>®</sup> sur des cibles de fer, chrome et nickel. Le domaine de simulation ne comporte qu'un seul grain, les aciers utilisés pour ce projet ayant une microstructure composée de grains de taille 20-30  $\mu\text{m}$ . De plus, aucun défaut n'est pris en compte dans les calculs (joints de grains, lacunes, inclusions). Enfin, les simulations sont réalisées en assimilant l'acier à un mélange de ses principaux composants que sont le fer, le chrome et le nickel. Leurs proportions sont choisies au moment de lancer les calculs. Pour plus d'informations concernant ce travail de modélisation, le lecteur pourra consulter l'article [**P27**] inséré au chapitre V. Cet article présente notamment une étude comparative de résultats de vitesses de gravure sur des alliages binaires

Fe-Cr obtenues expérimentalement et issues du modèle. La bonne corrélation entre les données a permis de valider le modèle.

Pour l'approche expérimentale, F. Laourine a conduit ses activités de recherche dans deux réacteurs ICP/RIE semblables, l'un au C2N et l'autre à l'IEMN, où elle a dû faire quelques campagnes pour compenser la période d'inactivité du C2N lors de son installation sur le site de Saclay. Un schéma du dispositif est donné à la figure 14. Ce type de réacteur est équipé d'un porte-échantillons chauffant (activation thermique pour faciliter l'évaporation des produits de gravure) et polarisable (gravure physique par bombardement ionique). Le procédé de gravure a été mis au point sur des nuances d'acier inoxydable austénitique et martensitique fournies par la société UGITECH qui s'est associée au projet dans le cadre d'un groupe d'utilisateurs piloté par SILSEF. Pour comprendre les propriétés de gravure de ces matériaux, la stratégie a consisté à étudier séparément les mécanismes physico-chimiques se produisant sur le fer, le chrome et le nickel, leurs principaux éléments constitutifs.



**Figure 14** : schéma du réacteur ICP/RIE Sentech SI 500S utilisé pour la mise au point des gravures par plasma des aciers. Tiré de la thèse de F. Laourine [T6].

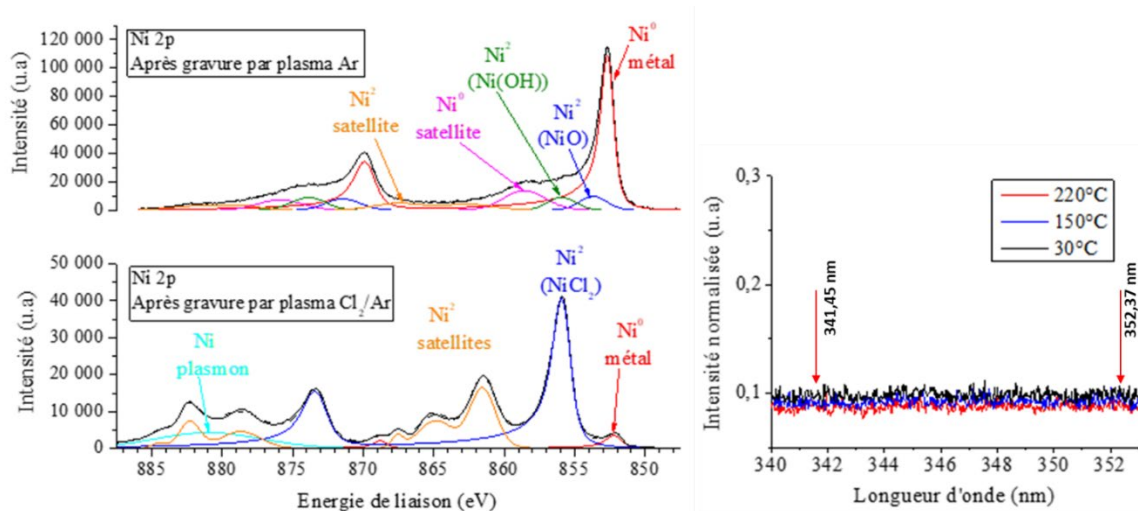
La mise au point d'un procédé de gravure implique également l'existence d'un masquage efficace. Ce point constituait un verrou technologique du projet, relevé par la société SILSEF dont la mission était de développer des recettes de dépôt sol-gel pour la réalisation de masques aux propriétés bien contrôlées : maîtrise du retrait après recuit, élimination de la semelle, forte sélectivité, enlèvement facile après gravure. Cette société s'est notamment appuyée sur les laboratoires LMGP (Grenoble) et Hubert Curien (Saint-Etienne) pour la formulation des couches sol-gel. Les masques les plus performants pour les applications visées par le projet ont été obtenus en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ . Réalisés par nano-embossage ou tamponnage, leur épaisseur maximale atteint  $8\text{ }\mu\text{m}$  avec une taille de motifs de quelques micromètres. D'une sélectivité de 2 dans les conditions SPOT<sup>10</sup>, ces masques supportent des gravures longues (jusqu'à 90 minutes), ce qui constitue une avancée majeure par rapport à l'état de l'art au démarrage du projet (2 à 3 minutes maximum).

Toutes les gravures ont été réalisées dans des mélanges plasma  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  contenant diverses proportions d'argon. Des campagnes de caractérisation du plasma, par spectroscopie optique

<sup>10</sup>Mélange  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  contenant 30 % d'Ar, pression de 5 mTorr, polarisation de  $-150\text{V}$ , puissance RF de 800 W, température du porte-échantillons de  $220\text{ }^\circ\text{C}$ . Cette recette a donné la plus grande vitesse de gravure sur un acier inoxydable martensitique fourni par la société Ugitech (nuance 4116N).

d'émission et interférométrie microonde, ont été conduites lors de certains essais afin de mesurer l'impact des substrats testés sur les propriétés du plasma. L'objectif était d'accéder à une bonne compréhension des mécanismes d'interactions plasma/surface métallique, condition sine qua none pour optimiser le procédé. Sous plasma chloré, l'introduction d'un échantillon de fer pur conduit à l'émission de raies d'émission de cet élément. Elles s'intensifient à mesure que la température du substrat s'élève. Nous avons montré que ce résultat est lié à la formation en surface de composés  $\text{FeCl}_3$  qui sont volatils dans les conditions testées. Pour le chrome, cette dépendance avec la température n'a pas été observée. Quant au nickel, l'ajout de chlore dans un plasma d'argon limite fortement la vitesse de gravure, suggérant un mécanisme de blocage. Ceci est bien corrélé avec le spectre d'émission donné à droite de la figure 15 où n'apparaît aucune raie de nickel. Ces études nous ont permis de déduire une forte composante de gravure chimique spontanée pour le fer, une gravure uniquement par pulvérisation réactive ou induite pour le chrome, une gravure simplement par pulvérisation directe pour le nickel. Pour soutenir ces hypothèses, des analyses de surface, avant et après gravure, ont été réalisées par XPS dans l'équipement Kratos nova à l'IMN. Ces études ont été rendues possibles grâce à la fabrication d'une valise sous vide spécifiquement conçue et financée par SPOT. Pour les aciers gravés sous mélange  $\text{Ar}/\text{Cl}_2$ , un appauvrissement en fer a été observé, confirmant la forte réactivité chimique du chlore au contact du fer. Sur des substrats en chrome ou nickel, des analyses XPS réalisées après gravure sous plasma  $\text{Ar}/\text{Cl}_2$  ont révélé la formation de chlorures  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$  et  $\text{NiCl}_2$ . La figure 15 à gauche présente ces résultats pour le nickel après gravure plasma en Ar pur et  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$ .

Nous pensons que la formation de chlorure de nickel est la cause du blocage de la gravure de cet élément. Cela a un impact très significatif lorsque deux aciers, aux teneurs en nickel très différentes, sont gravés dans les mêmes conditions. Ainsi, sur une nuance austénitique (4441)<sup>11</sup>, riche en nickel (14,7 % pds), la vitesse de gravure maximale a été obtenue sous plasma d'argon uniquement (55 nm/min). Au contraire, sur une nuance martensitique (4116N) ne contenant que 0,2 % pds en nickel, un plasma  $\text{Ar}/\text{Cl}_2$  avec 30% d'Ar permet d'atteindre une cinétique de gravure optimale (65 nm/min). Cependant, en sortie de réacteur la surface « brute de gravure » est très rugueuse, avec la formation d'agglomérats pouvant atteindre des dimensions de quelques microns. L'étude par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) de ces zones a montré une forte teneur en chlore, chrome, carbone, fer et oxygène. Même si leur mécanisme de formation reste encore à définir, nos recherches ont révélé



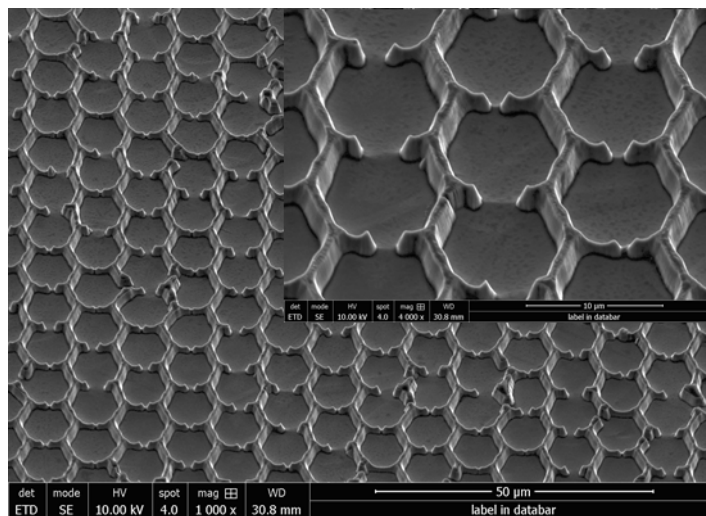
**Figure 15** : analyses XPS de la surface de Ni pur après gravures plasma en Ar pur et  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  (à gauche). Caractérisation du plasma  $\text{Ar}/\text{Cl}_2$  par spectroscopie optique d'émission lors de la gravure du Ni (à droite). Les flèches montrent la position théorique des raies d'émission du Ni. Données issues de la thèse de F. Laourine [T6].

<sup>11</sup> Référence UGITECH

qu'un post-traitement sous plasma d'hydrogène élimine ces chlorures. Ce résultat est important pour une partie des applications visées, notamment dans le domaine de l'optique pour lequel un contrôle fin de la rugosité de surface est nécessaire.

La recette de gravure SPOT a été testée avec succès à travers un masque SILSEF au design spécifiquement dédié pour les retombées potentielles du projet. Il se caractérise par un réseau en nid d'abeille, avec des alvéoles d'une dizaine de microns de côté. Sur l'acier 4441, après une heure de gravure les motifs obtenus font 2,5  $\mu\text{m}$  de profondeur et se caractérisent par des flancs anisotropes et une surface (flancs et fonds de motifs) non rugueuse (figure 16). Ce résultat ouvre d'importantes perspectives d'applications pour lesquelles la maîtrise de la rugosité constitue un véritable enjeu. C'est notamment le cas pour la fabrication de moules d'injection, généralement obtenus par structuration au laser mais qui laisse des défauts en fond de motifs. Ces imperfections peuvent créer des dommages lors du démoulage des pièces et diminuent les propriétés de surface. Dans le cadre de SPOT, SILSEF a initié une collaboration avec l'Institut de Recherches Appliquées en Plasturgie (IRAP), basé à Fribourg. Des tests d'injection de polymère ont été réalisés avec succès à l'aide de moules en acier structurés suivant la recette SPOT. Ces résultats encourageants m'ont permis de démarrer des discussions avec SILSEF, l'IRAP et l'IMN pour le dépôt d'un projet international de type ANR PRCI.

Dans le réacteur ECR de l'IJL, j'ai développé des traitements de nitruration sur des échantillons en acier 4441 gravés. Nous avons montré qu'il est possible de durcir la surface métallique tout en préservant la structuration à l'échelle micrométrique. Des tests de frottement à sec, réalisées en mode alternatif avec une bille d'alumine et sous une charge de 1 à 5 N, ont démontré une bonne résilience des motifs après une centaine de cycles. Ces surfaces présentent en outre un coefficient de frottement fortement réduit d'un facteur 3 par rapport à une surface simplement nitrurée. Ce résultat constitue un fait marquant du projet.



**Figure 16** : image MEB de la surface gravée de l'acier 4441. Les motifs obtenus mesurent 8 microns de large et 2,5 microns de profondeur.

SPOT a permis la publication de deux articles [P24, P27] avec un troisième en cours d'écriture, de nombreuses communications orales ou sous forme de posters dans des congrès internationaux ([C59-C61], [C63-C65], [C69], [C109], [C111]).





## CHAPITRE III

### PROJET DE RECHERCHE

---

#### Fonctionnalisation de surfaces métalliques par plasma

#### Contributions face aux enjeux sociétaux dans le domaine de l'énergie et des transports

En m'appuyant sur mon parcours, mes acquis et également mon réseau, je souhaite inscrire mes futures activités de recherche à la fois dans la continuité, l'innovation, les études fondamentales et appliquées. La continuité réside dans la poursuite de mes travaux sur les traitements thermochimiques assistés plasma. Elle se concrétise également par ma volonté de développer et renforcer ma thématique dédiée à la structuration des surfaces métalliques. Les matériaux visés sont de natures diverses (matériaux non alliés, composés ou hybrides, alliages métalliques) et de constitution variée (matériau massif, revêtement dense ou poreux, poudres). Mon projet de recherche est résolument porté vers les préoccupations sociétales que sont l'énergie, le transport et le développement durable. Alliant génie des procédés, physique des plasmas et science des matériaux, il s'intègre parfaitement dans les thématiques développées au sein de l'équipe PPS de l'IJL.

Il se décline comme suit :

- Axe 1 : études fondamentales pour une meilleure connaissance et maîtrise des traitements ;
- Axe 2 : procédés innovants au service d'enjeux sociétaux ;
- Axe 3 : structuration des surfaces métalliques.

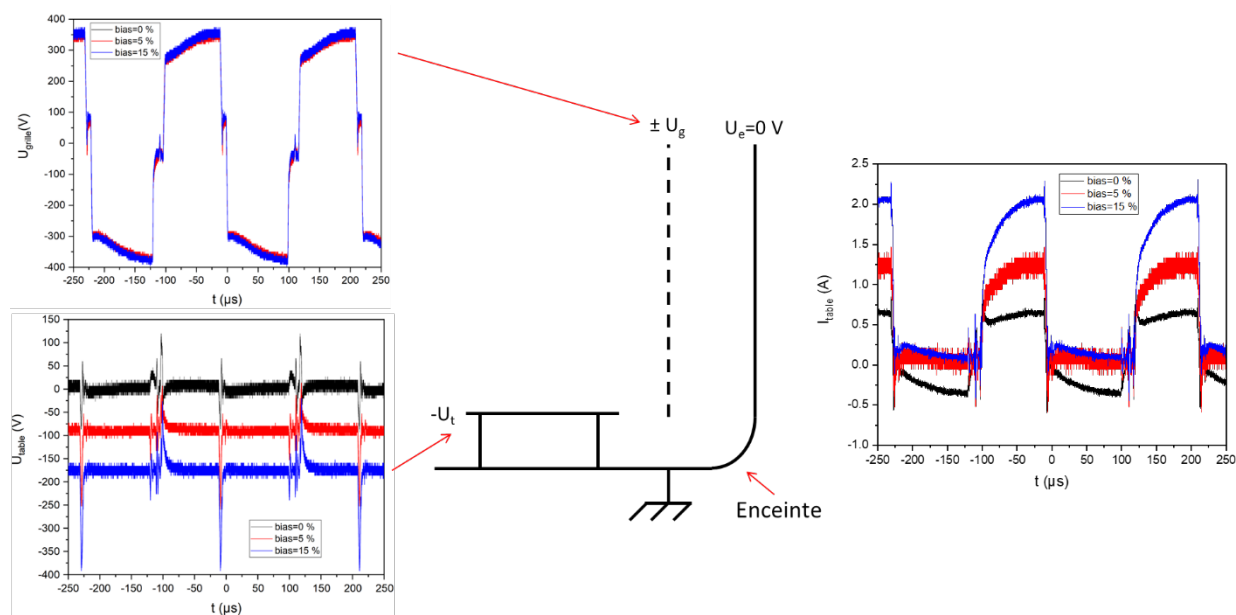
#### III.1 Axe 1 : Etudes fondamentales pour une meilleure connaissance et maîtrise des traitements

Sur un substrat métallique donné, les propriétés des traitements thermochimiques (microstructure, épaisseur de la couche enrichie, gradient de concentration en azote et/ou carbone, champ de contraintes, rugosité de surface, etc.) sont étroitement dépendantes des conditions du procédé, à savoir : le type de décharge utilisé, le mélange gazeux introduit, la pression régnant dans l'enceinte, la polarisation éventuelle du porte-échantillons, la température du substrat et la durée du traitement. L'ensemble de ces paramètres conditionne les caractéristiques du plasma, la nature de l'interface plasma/substrat et les mécanismes d'enrichissement/transformation/précipitation à l'intérieur du matériau. Pour chacun des domaines de ce triptyque plasma/interface/matériau, j'expose ci-après un exemple de thématique dans laquelle je propose de m'investir.

##### III.1.1 Plasma de nitruration en mode ASPN bipolaire

Initialement, le projet RESEM PIPERADE avec l'IRT M2P prévoyait que nous disposions à l'IJL d'un générateur bipolaire pouvant être connecté à l'écran actif. Cette acquisition avait pour objectif de pouvoir travailler avec un équipement de laboratoire véritablement similaire à celui de l'IRT, et ainsi d'étudier le rôle d'une polarisation positive pulsée sur la grille. Il convient de souligner le caractère inédit de ce travail qui ne fait l'objet d'aucune publication dans la littérature. Les mécanismes de transport des espèces chargées, le couplage avec le champ électrique DC appliqué au porte-échantillons, les apports potentiels de ce procédé par comparaison avec un équipement DC pulsé unipolaire, constituaient les principales attentes pour cette étude. Même si le contexte difficile

de l'année 2020 n'a pas permis de concrétiser cette partie du projet (le générateur bipolaire n'a pu être acquis dans les délais impartis), nous avons réalisé à l'IRT un travail préliminaire constitué d'une série de traitements et de diagnostics plasma (mesures électriques sur la grille et le porte-échantillons, spectroscopie optique d'émission et caméra rapide) en mode ASPN bipolaire. Pendant la durée du pulse de tension positive appliquée sur la grille ( $ton^+$ ), le courant mesuré sur le porte-échantillons augmente nettement et dépend de la tension de bias imposé (figure 17, à droite). Ce résultat nous laisse supposer l'existence d'une configuration optimale « polarisation positive de l'écran – polarisation négative du porte-échantillons », pour l'activation d'un flux important d'espèces ioniques depuis l'écran vers le porte-échantillons. Ces observations sont valables en fonction des pressions et des mélanges gazeux testés. Elles laissent présager des effets intéressants sur les traitements : un apport supplémentaire d'espèces actives depuis l'écran et un rôle moindre de la distance écran-échantillons.



**Figure 17:** fonctionnement du réacteur de l'IRT en mode ASPN bipolaire. Train d'impulsions de tension appliqué sur la grille (en haut à gauche). Bias imposé sur le porte-échantillons (en bas à gauche). Schéma simplifié du réacteur (au centre). Mesures du courant sur le porte-échantillons (à droite).

De plus, lorsque la polarisation de l'écran est positive, un plasma dense se forme sur les parois du réacteur, précipitant leur montée en température et leur pulvérisation. Ces phénomènes cumulés peuvent accélérer la mise en conditions du système (décontamination plus rapide des parois, libération d'azote) avant le début du traitement, lors de la montée en température des échantillons. Des traitements sur nuance XC10 ont d'ailleurs révélé la formation importante de phase  $\epsilon$ , en comparaison avec des traitements réalisés en mode DCPN dans des conditions similaires.

Pour comprendre clairement le fonctionnement de ce mode, ses avantages et son impact en matière de procédé, il est impératif de poursuivre et de compléter ces études dans notre réacteur de laboratoire. Muni de plusieurs hublots en quartz, celui-ci permet l'analyse de l'émission du plasma en visée latérale face à l'écran, ainsi qu'en visée par le haut afin d'observer le flux des espèces. Je souhaite donc réaliser des campagnes de mesures par spectroscopie optique d'émission résolue en temps et dans l'espace, mais aussi par caméra rapide munie de filtres en longueur d'onde (notamment 390 nm et 500 nm, pour suivre les espèces  $N_2^+$  et  $N^+$ ), sous différents modes ASPN bipolaire, avec et sans polarisation du porte-échantillons. Au contraire du réacteur semi-industriel de l'IRT, notre équipement permet une étude découplée des paramètres de polarisation (sur grille et porte-échantillons) et de température du substrat. Ces analyses seront complétées par de la spectrométrie de masse pour la détection des espèces Fe, FeN et radicaux  $NH_x$ , notamment. Les températures et

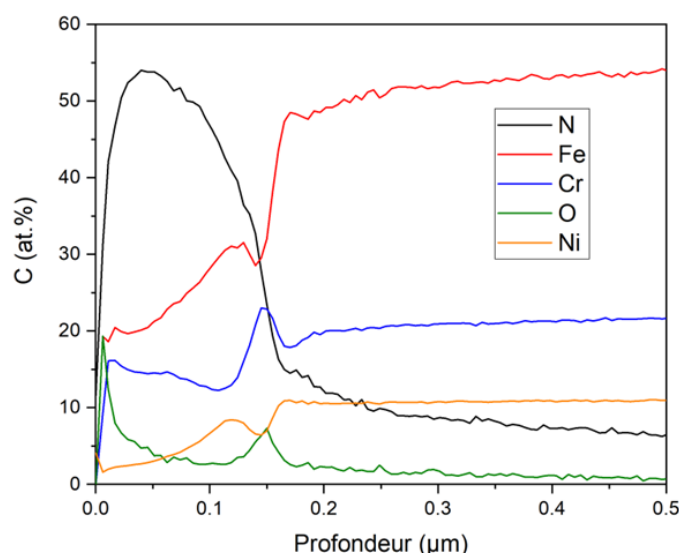
densités électroniques seront estimées par sonde de Langmuir [1]. Le transport des espèces sera également interprété à la lumière de simulations des propriétés du champ électrique à l'intérieur de l'enceinte. Ces simulations seront produites à partir de l'outil Comsol Multiphysics® et réalisées par mes collègues du centre de compétences Ermione de l'IJL avec lesquels je souhaite collaborer. Des mesures par sonde de courant et de tension sur les différentes électrodes permettront d'alimenter les codes de calcul.

Parallèlement à ces investigations, je souhaite réaliser des campagnes de traitements afin de comprendre le rôle des paramètres en jeu : valeurs des tensions positive et négative, durée des impulsions de tension et des tensions nulles, polarisation éventuelle du porte-échantillons. Ces expériences seront d'abord réalisées sur un acier de référence contenant une faible teneur en carbone (XC10 par exemple). Elles seront comparées à des traitements effectués dans les mêmes conditions mais en mode ASPN unipolaire. J'ambitionne en particulier de mesurer l'impact du mode ASPN bipolaire sur la cinétique de croissance des phases  $\gamma'$  et  $\epsilon$ , la présence éventuelle d'une couche d'oxyde, le rôle de la distance grille-substrat. A plus long terme, il sera intéressant de tester des écrans de composition différente (des alliages base nickel par exemple) et avec des proportions de surface ouverte variées.

Pour mener à bien ces études, j'ai proposé un sujet de thèse avec mon collègue Robert Hugon. Donné à l'annexe 2 de ce manuscrit, ce sujet est soutenu par notre équipe pour une candidature à un contrat doctoral au niveau du laboratoire. En cas de succès, le démarrage des travaux est prévu à l'automne 2023.

### III.1.2 Interface plasma/métal

Le projet PIPERADE a offert l'opportunité d'aborder la problématique de la contamination du réacteur et de ses effets sur les traitements thermochimiques. Dans ce cas, il s'agit principalement de la présence d'oxygène dans l'enceinte. Son origine principale est l'adsorption de vapeur d'eau sur les parois et l'écran actif lorsque la chambre est remise à l'air. Comme présenté au chapitre II, cette contamination a été mise en évidence par le suivi temporel des raies d'émission des bandes de NO dans le proche UV. Nous avons montré que ces bandes disparaissent dès que de l'hydrogène est introduit dans le plasma d'azote. Cette disparition n'est cependant pas la signature d'une décontamination du plasma, puisque les analyses par SDL d'échantillons nitrurés montrent bien la présence d'oxygène en sous couche. De plus, les bandes de NO réapparaissent dès que l'introduction d'hydrogène est supprimée. A ce stade, nous ne comprenons pas encore très bien la chaîne des mécanismes en surface et en volume qui se produisent, depuis l'interface plasma/écran actif, au sein du plasma, à l'interface plasma/substrat traité et dans le matériau métallique. Des analyses SDL menées directement sur un morceau d'écran actif en acier AISI 304L, après un traitement de nitruration, ont montré une concentration superficielle d'oxygène autour de 15 at%, sur une profondeur d'environ 1,5  $\mu\text{m}$ . De façon tout à fait surprenante, la concentration atomique en azote est de l'ordre de 45 at% sur la même épaisseur. Cette configuration est très similaire à ce qui a été mesuré, à faible pression (0,5 mbar), sur des échantillons en acier AISI 316L traités en mode ASPN unipolaire sur le réacteur de l'IRT : une couche d'oxyde de 150 nm et une forte concentration atomique d'azote ( $> 50$  at%) sur la même épaisseur (figure 18). Ces fortes similitudes nous ont d'abord conduit à émettre l'hypothèse d'un régime de pulvérisation de composés dans les termes de la PVD. Ceci expliquerait notamment la faible cinétique de formation des couches (de l'ordre de 330 nm/h dans les conditions testées) sur les substrats traités. Cette hypothèse permettrait également de comprendre l'un des effets de l'hydrogène dans le mélange gazeux : plus léger que l'azote, sa présence réduit globalement les mécanismes de pulvérisation de l'écran actif. Dès lors, l'augmentation de la proportion d'hydrogène dans le débit de gaz entrant dans l'enceinte, permet de passer d'un régime de type PVD à celui d'un traitement de nitruration plus classique, avec augmentation de la cinétique de croissance de la couche nitrurée. En parallèle, la couche d'oxyde sur



**Figure 18** : analyse SDL d'un échantillon en acier AISI 316L nitruré en mode ASPN unipolaire sous mélange  $N_2/H_2$  à 0,5 mbar et 400 °C pendant 6 heures.

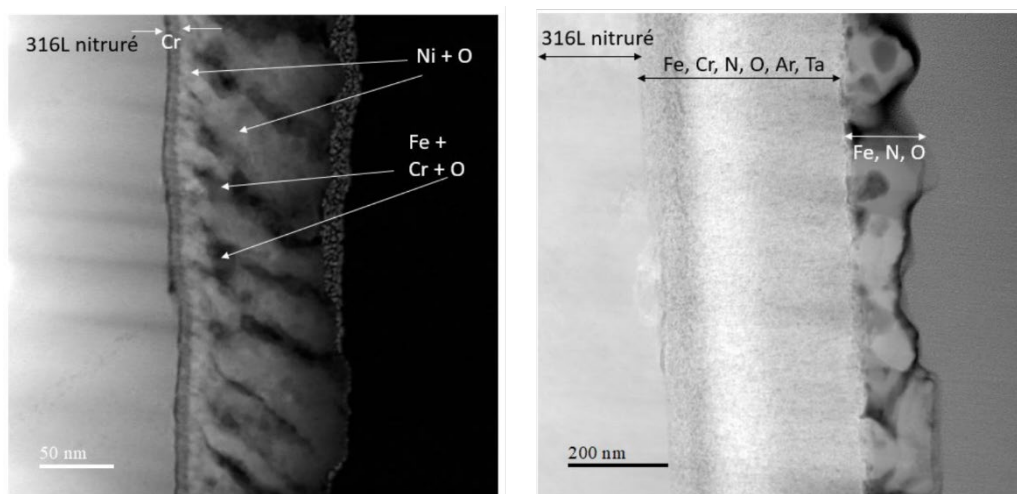
les échantillons est réduite. On peut relier ce constat à une pulvérisation moindre de la couche d'oxyde présente sur l'écran actif.

Mais s'il peut paraître intéressant, ce raisonnement s'appuie sur des résultats encore préliminaires et ne tient pas compte du rôle du NO détecté dans le plasma. Traceur de la contamination du réacteur, il peut être l'une des sources d'oxydation partielle des échantillons nitrurés. Dès lors, pour optimiser les traitements, il est nécessaire de comprendre les mécanismes de création et de disparition de cette molécule. Sur l'écran actif contaminé, deux types de réaction sont envisagées : une formation de NO à partir de l'azote atomique provenant du plasma (réalisation de la réaction inverse à la réaction catalytique de réduction du NO par le fer [2]), et la formation de vapeur d'eau par l'action réductrice de l'hydrogène. Actuellement, nous ne savons pas si l'un ou l'autre de ces mécanismes prédomine. Pour étayer nos réflexions, je propose de compléter nos travaux par des caractérisations de l'écran actif : étude MET de la couche d'oxyde (réalisation de lames très minces pour la réalisation d'analyses EELS), analyses FTIR<sup>12</sup> en mode rasant, mesures d'analyses thermogravimétriques sur des éléments de grille avant et après traitement (en montée en température et à température constante jusqu'à quelques centaines de degrés). Il conviendrait de réaliser toutes ces études en balayant plus largement les paramètres accessibles, comme la tension de polarisation DC sur l'écran actif. En parallèle à ce programme de recherche, il est nécessaire de mieux connaître le rôle de l'hydrogène dans les processus de décontamination, de disparition du NO dans la phase plasma et d'optimisation du procédé par la création d'espèces  $NH_x$ . Ce débat est très loin d'être nouveau, mais je souhaite apporter ma contribution pour l'éclaircir. Comme indiqué dans la partie précédente, j'ai proposé un sujet de thèse qui prévoit également de travailler sur cette problématique (annexe 2). L'enjeu est majeur puisque, in fine, il s'agit de pouvoir contrôler et optimiser le procédé de nitruration en mode ASPN unipolaire, en particulier pour le traitement des aciers inoxydables qui sont très sensibles à l'oxydation.

A plus faible pression, dans le contexte des traitements par plasma ECR, nous rencontrons également ces problèmes d'oxydation à la surface d'échantillons traités. Par exemple, l'analyse au MET-EDS de lames minces prélevées sur des échantillons structurés et nitrurés par Anastasiia Pavlik, a montré la formation de divers systèmes de couches superficielles contenant de l'oxygène. Pour les échantillons de type W100-D100, la couche superficielle mesure environ 100 nm d'épaisseur. Elle est constituée d'une sous-couche d'environ 10 nm à l'interface avec l'acier et contenant majoritairement du chrome et de l'oxygène, suivie d'une couche dense de 15 nm constituée

<sup>12</sup> Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

principalement de nickel et d'oxygène. Vers la surface, cette couche est organisée en colonnes inclinées, séparées par des cristallites composées de fer, chrome et nickel. En configuration W100-D300, une structuration en deux sous couches a été observée. A l'interface avec l'acier, une couche dense de 300 nm majoritairement constituée de fer, chrome, azote, oxygène, argon et tantale, est suivie d'une couche plus fine (autour de 100 nm) constituée de fer, azote et oxygène. La figure 19 montre les images obtenues par STEM-HAADF de la lame FIB prélevée respectivement sur chacun des échantillons. Dans les deux cas, la présence de ces couches ne semble pas avoir fait écran à la diffusion de l'azote. A ce stade de l'étude, nous ne savons pas si ces différentes structures de couches sont liées à l'histoire de la surface des échantillons qui, issus du même lot et préparés rigoureusement de façon identique avant entrée dans le réacteur, ont été structurés avec des masque d'ouverture différente. Je souhaiterais poursuivre les investigations pour savoir si la forme de la structuration a un rôle direct (au cours du traitement de nitruration), ou indirect (lors de la gravure) sur la formation et la nature de la couche d'oxyde formée. Pour cela, il sera nécessaire d'étendre l'étude à d'autres formes de structures, produites avec différents mélanges Ar/H<sub>2</sub> et polarisations. Je voudrais connaître l'impact de l'énergie déposée par le bombardement ionique sur la microstructure sous-jacente, et en faire un lien éventuel avec les propriétés de la couche d'oxyde. De plus, nos études tendent à montrer une migration du fer contenu dans l'acier vers la surface. Cela a très probablement un impact négatif sur les propriétés post-nitruration en matière de résistance à la corrosion. Dès lors, deux pistes sont à explorer : la mise au point d'un pré-traitement de conditionnement qui éviterait ou bloquerait, avant nitruration, la formation d'une couche d'oxyde ; ou celle d'un post-traitement consistant à éliminer la couche superficielle d'oxyde riche en fer. Nous avons déjà développé ce type de post-traitement après carburation de substrats en AISI 316L. Il s'agissait de pouvoir éliminer des carbures, responsables du « pompage » des atomes de chrome en solution solide, ce qui réduit considérablement la résistance à la corrosion<sup>13</sup>.



**Figure 19** : couche d'oxyde révélée par STEM-HAADF pour l'échantillon W100-D100 (à gauche) et W100-D300 (à droite). Images tirées du manuscrit de thèse d'A. Pavlik [T5].

Dans d'autres situations, l'apparition d'une couche de contamination peut conduire à diminuer fortement la cinétique du traitement. C'est ce qui a été constaté, dans le réacteur ECR, lors de la thèse d'Olivier Skiba : dans certaines conditions, une couche noire et friable se forme. Cette observation montre l'importance de la chimie d'interface sur les propriétés de nitruration (couche de combinaison, diffusion de l'azote, état de surface). Dans cet exemple, le molybdène contenu dans le plateau du porte-échantillons a semblé jouer un rôle essentiel. Ce plateau est source d'atomes qui se redéposent à la surface des substrats traités. Cette pollution a aussi été constatée lors des travaux de S. Tsareva

<sup>13</sup> Une enveloppe Soleau a été déposée le 30 janvier 2011 à l'INPI. Auteurs : H. Michel, T. Czerwicz, G. Marcos.

[T8] qui a clairement mis en évidence son évolution en fonction de la polarisation du porte-substrats et du temps de traitement. Elle a également montré son rôle sur la cinétique de nitruration. Par manque de temps, nous n'avons pas poussé plus avant les investigations. En particulier, nous ne savons pas précisément si cette contamination se produit dès le début du traitement, lors de la phase de décapage et de montée en température des échantillons sous plasma Ar/H<sub>2</sub>, ou bien lors de la nitruration elle-même. Cette information est primordiale pour appréhender les mécanismes de formation (en volume puis re-dépôt ? en surface ?), dans l'objectif d'optimiser le procédé.

### III.1.3 L'austénite enrichie à l'azote et au carbone

La nature de la phase d'austénite enrichie en azote est toujours sujette à débat et interprétations. Au cours de ces dernières années, nous avons tenté d'apporter notre contribution, par l'intermédiaire d'études originales faisant intervenir la spectroscopie Mössbauer [P25] et la microscopie électronique à transmission. Lors des thèses d'A. Andrieux et A. Pavlik, cette méthode d'analyse a laissé supposer la présence simultanée de deux environnements<sup>14</sup> : l'austénite expansée et une sur-structure CFC de type M<sub>4</sub>N. Cette dernière semble apparaître autour d'une concentration égale à 23 at% d'azote, selon les lames que nous avons observées jusqu'à présent. Cette interprétation est cependant sujette à caution car nous n'avons pas la preuve formelle de l'existence simultanée de ces deux phases. Et si tel était le cas, comment cohabitent-elles ? Sur un grain donné, ces études sont donc encore limitées et incomplètes pour espérer décrire, de façon exhaustive, l'évolution de la microstructure autour de ce seuil de concentration en azote. De plus, elles ne permettent pas de connaître la répartition de l'azote au-delà de 20 at% (formation de Fe<sub>4</sub>N, comme suggéré par la récente publication de l'équipe de Sommers [42] ?). Pour tenter de répondre à ces interrogations, je propose une étude paramétrique s'appuyant sur la réalisation de lames suffisamment minces (épaisseur inférieure à 50 nm) et extraites sur des échantillons dans la zone d'intérêt pour effectuer des cartographies en EELS<sup>15</sup>, diffraction et EDS. L'objectif est de corréler le pourcentage atomique de la transition avec la diffraction (apparition de la sur-structure) et d'étudier la forme et la position des pics pour les seuils du fer et de l'azote sur les spectres EELS. Des différences pourront nous renseigner sur l'évolution de leur environnement chimique. La signature de la formation d'une nouvelle liaison contribuerait à éclaircir nos connaissances sur la nature de la sur-structure et, plus généralement, sur l'histoire de la microstructure. Cette étude paramétrique a aussi vocation de révéler le rôle de l'orientation cristallographique sur le seuil d'apparition de la sur-structure. Pour des concentrations d'azote supérieures, il serait également intéressant de déterminer s'il existe, ou non, un autre seuil à partir duquel il y a présence simultanée de cette sur-structure avec des précipités. Je souhaite conduire une étude similaire pour les traitements de carburation et nitrocarburation. Comme constaté dans nos études précédentes, ces derniers se révèlent potentiellement intéressants pour le traitement de certains aciers inoxydables martensitiques. Une étude fine corrélant microstructure et propriétés de corrosion serait un véritable atout pour le développement de traitements performants.

## III.2 Axe 2 : Procédés innovants au service d'enjeux sociétaux

Jusqu'à récemment, mes activités de recherche ont porté principalement sur des traitements thermochimiques de substrats massifs d'alliages métalliques. Ces traitements ont pour objet l'amélioration des propriétés mécaniques et de tenue à la corrosion de pièces utilisées dans des environnements potentiellement agressifs (fortes contraintes thermiques, hautes pressions, contact avec un gaz ou un fluide corrosif, frottements secs, etc.) tout en préservant les caractéristiques à cœur de ces matériaux. Ils peuvent naturellement s'appliquer sur des couches minces, pour la réalisation de revêtements hautes performances, protecteurs de pièces formées à partir d'alliages légers. La résistance à des cyclages thermomécaniques ou à des environnements propices à la tribo-corrosion, sont des exemples d'applications. Je souhaite développer cette thématique en travaillant sur des

<sup>14</sup> Structure localisée des atomes qui préfigurent une phase

<sup>15</sup> Spectroscopie de perte d'énergie des électrons

procédés duplex alliant la projection à froid (cold-spray) et les traitements thermochimiques assistés plasmas (paragraphe 2.1). Les pièces concernées sont notamment les aubes de turbine, les outillages de fonderie ou encore les parois d'incinérateurs. Dans le secteur de l'énergie, où les besoins croissants doivent faire face aux exigences environnementales, j'ambitionne de contribuer à relever le défi du stockage de l'hydrogène. Comme décrit au paragraphe 2.2, la voie explorée est celle du greffage de fonctions amines sur des matrices organométalliques tridimensionnelles (MOFs). Le point commun entre ces deux actions de recherche est la mise en œuvre de traitements de poudres, directement ou après dépôt, par des plasmas basse pression. Ce champ d'investigation est tout à fait original dans l'équipe.

### III.2.1 Procédés duplex : cold-spray et traitements thermochimiques

L'étude du couplage entre le procédé cold-spray et un traitement thermochimique a démarré en 2018 dans le cadre du projet COSTHEDI : couplage Cold-Spray – THERmo-diffusion pour le développement de Dépôts fonctionnels à gradient de propriétés. Financé par l'institut Carnot ICEEL (2018-2020), ce projet visait la protection des outillages de fonderie en alliage léger, en particulier pour des applications en tenue à la corrosion haute température. Il réunissait un consortium composé de quatre partenaires : le CRITT TJFU pour la préparation de surface des substrats métalliques avant dépôt, le CRITT CM2T pour la réalisation des revêtements par cold-spray, l'IJL pour la mise en œuvre des traitements thermochimiques et le CTIF pour la fabrication des éprouvettes et des tests thermomécaniques. Dans ce contexte, j'ai encadré les travaux de J. Kadok [T9], post-doctorant recruté à l'IJL. Notre ambition était l'élaboration contrôlée de revêtements contenant des phases MAX ( $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ , etc.) dont les propriétés de résistance mécanique et de tenue à la corrosion sont remarquables [3-6]. Généralement, ce type de film est obtenu par des techniques de dépôt, basées sur des procédés de pulvérisation cathodique [7-9]. Lorsque cette étape est nécessaire, son impact sur le coût final de la pièce est très significatif. La remplacer par un traitement à la fois plus économique et respectueux de l'environnement, constitue donc un enjeu majeur à l'échelle industrielle. La démarche alternative que nous avons initiée, et que je souhaite poursuivre, a consisté en la projection par cold-spray d'un mélange de poudres, en proportion contrôlée, de titane et d'aluminium sur la surface d'un acier. La couche produite mesure quelques dizaines de microns d'épaisseur (typiquement 50  $\mu\text{m}$ ). Cette étape est suivie d'un traitement thermochimique à haute température (> 800°C). Potentiellement, son intérêt est double : former, par recuit, l'alliage intermétallique  $\gamma\text{-TiAl}$  dans l'épaisseur de la couche déposée, et faire diffuser l'azote ou le carbone pour produire des phases MAX. Au cours du projet COSTHEDI, nous avons réalisé plusieurs campagnes de traitements, tant par voie gazeuse qu'en plasma dans l'équipement diode de l'équipe. Les résultats obtenus sont assez encourageants, en particulier suite aux carburations réalisées par voie gazeuse qui ont révélé la présence de phases MAX de type  $\text{TiAl}_2\text{C}$ . Cependant, celles-ci étaient mal réparties dans l'épaisseur du revêtement et leur proportion était minoritaire. En plasma diode, les nitrurations n'ont pas été convaincantes, une des limitations étant la température de traitement difficilement atteignable de façon stable et prolongée (typiquement une dizaine d'heures). Par ailleurs, l'adhérence du revêtement traité demeure un important verrou technologique qui n'a pas été complètement levé au terme du projet. La stratégie consistant à un refroidissement lent des échantillons après traitement thermochimique, afin de réduire les risques de décollement par effet des contraintes de compression, reste à conforter.

Dans ce contexte, il est nécessaire de poursuivre ces études préliminaires pour optimiser la formation de phases MAX à partir de revêtements obtenus par cold-spray. Cet objectif suppose d'abord la maîtrise de la morphologie, de la microstructure et de l'adhérence des revêtements, avant et après traitement thermochimique. Il est également nécessaire d'identifier les mécanismes de diffusion et de précipitation, de l'azote et/ou du carbone, à l'intérieur de ce type de film qui peut présenter une certaine porosité. Pour éclaircir ces points, ma stratégie consiste à travailler d'abord sur un système de référence constitué d'un revêtement cold-spray en acier AISI 316L, de porosité



contrôlée, déposé lui-même sur un substrat en acier. Les traitements thermochimiques seront réalisés à basse température (autour de 400 °C) dans les équipements diode et ECR. Les propriétés morphologiques (rugosité de surface), microstructurales (DRX, MEB-EDS, MET, tomographie X), de composition (SDL) et tribologiques (dureté, usure, adhérence) des couches obtenues seront comparées avec celles de substrats massifs composés du même acier. Le rôle combiné de la porosité initiale du film (taille et distribution des pores), de la déformation plastique des poudres, des dislocations et du raffinement des grains sur la cinétique de diffusion de l'azote et/ou du carbone, sera analysé. En parallèle, l'évolution de la dimension et de la morphologie des pores sur l'épaisseur du revêtement en fonction des paramètres du post-traitement thermochimique (durée, température, mélange gazeux), donnera localement des informations sur les mécanismes de gonflement de la phase formée (austénite expansée) et la répartition des contraintes de compression. Conséquence vraisemblable de ces processus, la densification du film est un phénomène qui sera également investigué.

Démarrée en 2020, la thèse d'Arthur Maizeray [T7] codirigée par T. Czerwicz et J. Martin, m'offre un cadre opportun pour mettre en œuvre ce plan d'études. Financée en partie par le LabEx DAMAS, son sujet porte sur des traitements duplex combinant des revêtements produits par cold-spray et des traitements électro-thermochimiques. J'interviens et j'encadre les travaux d'Arthur dans le volet cold-spray/nitruration. Pour la réalisation des films, une collaboration avec l'ICB (Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne) a été initiée avec succès (Marie Pierre Planche et Hanlin Liao) [C71]. Elle inclut également la possibilité d'utiliser certains équipements d'élaboration et de caractérisation au sein de la plateforme TITAN basée à Sevenans. Pour les études que je vise, la zone d'interface entre le revêtement cold-spray et le substrat fera l'objet d'une attention particulière. Je souhaite en effet étudier finement l'effet d'un traitement de nitruration sur l'adhérence. Lors du projet COSTHEDI, nous avons observé qu'une préparation de surface par jet d'azote chargé (présence de grenat et billes de verre) ne donnait pas entière satisfaction. Je souhaite prospecter la voie d'une pré-structuration laser, méthode déjà employée pour améliorer l'accroche. L'interaction laser/surface métallique peut potentiellement avoir un impact sur la diffusion de l'azote à l'interface film/substrat, suite à la formation de défauts et/ou de contraintes de traction par exemple. On peut supposer qu'une synergie entre structuration de surface et diffusion amplifiée de l'azote, à l'interface, conduise à une meilleure tenue du revêtement. Sous cette hypothèse, le développement de contraintes de compression suite à la nitruration, dans le voisinage des zones structurées, participera à cette accroche optimisée. Je souhaite travailler sur cette problématique qui portera sur des films d'épaisseur raisonnable, en relation avec les cinétiques de diffusion dans les matériaux testés. Les tests tribologiques d'usure et d'adhérence seront conduits à partir des équipements disponibles à l'IJL (tribomètres de type pion-disque, scratch-tests) mais également au sein de la plateforme TITAN.

Pour la production maîtrisée de phases MAX, nous allons travailler avec le CRITT TJFU qui s'est récemment doté d'un équipement de projection à froid. La réalisation de revêtements Ti/Al de différentes porosités est déjà programmée avec ce partenaire. Au niveau du laboratoire, afin de surmonter les difficultés d'élaboration rencontrées lors du projet COSTHEDI, j'ai l'intention de m'équiper d'un nouveau réacteur possédant une source plasma ICP et muni d'un porte-échantillons chauffant pouvant atteindre 1000 °C. Cet équipement fait l'objet d'une demande de financement soutenue par l'IJL dans le cadre du CPER 2021-2027. Son acquisition est envisagée en 2025.

Outre les aciers et alliages intermétalliques, je compte également étendre cette thématique de recherche aux alliages à haute entropie (en anglais HEA : High-Entropy Alloys). Constitués d'au moins cinq métaux en proportion identique, ces alliages forment des solutions solides. Étudiés depuis une quinzaine d'années, ils offrent des perspectives d'applications très intéressantes du fait de leurs propriétés mécaniques à basse comme à haute température. En 2019, le GDR HEA (GDR 2048) dont l'IJL est membre, a reçu le soutien du CNRS. C'est dans ce contexte favorable que je m'inscris pour démarrer des études portant sur le développement de traitements thermochimiques de HEA composés de métaux de transition formant une solution solide cubique à faces centrées. Au-delà de 800 °C, les

études montrent que leurs propriétés mécaniques se dégradent, ce qui est un facteur limitant pour certaines applications, notamment dans le domaine de l'aéronautique (revêtement des aubes de turbines). Pour y pallier, des travaux visent par exemple à précipiter une phase secondaire [12-13]. Une autre stratégie consiste en l'ajout d'éléments interstitiels comme le carbone [14] ou l'azote [15]. Karimoto *et al.* [16] ont récemment réalisé des essais de nitruration de substrats HEA obtenus par frittage flash. Avec leur équipement à écran actif, ils ont montré que des traitements d'une quinzaine d'heures aboutissent à la formation d'une austénite expansée d'épaisseur 5 à 25  $\mu\text{m}$  suivant la température choisie. En surface, la dureté est augmentée jusqu'à un facteur 5.

Même si les résultats présentés en référence [16] affirment l'absence de ségrégations suite au frittage flash, ce problème est pourtant récurrent dans les méthodes de production par fusion de poudre. C'est pourquoi nous proposons dans l'équipe la voie alternative de traitement duplex consistant à former des revêtements HEA par cold-spray et à les renforcer mécaniquement par des nitrurations ou carburations assistées plasmas. Pour ce sujet, nous verrons également si la porosité des films peut être mise à profit pour optimiser les cinétiques de diffusion. Dans le cadre de la thèse d'A. Maizeray, cette étude débutera sur le canton, HEA de référence et constitué de Fe, Co, Cr, Mn et Ni en proportion identique (20 at%) [10]. Cet alliage a la particularité de présenter une limite d'élasticité assez faible (suivant la taille des grains, entre 150 et 410 MPa) et une elongation à la rupture importante (< 60 %) [11]. Nous disposons d'échantillons de ce matériau sous forme massive (issu d'une fusion à l'arc) et revêtement cold-spray. Comme décrit plus haut, nous mettrons en œuvre l'ensemble des moyens de caractérisation disponibles au laboratoire, pour l'étude de la morphologie, des microstructures, du gradient de diffusion et des propriétés mécaniques des substrats après nitruration. Il sera notamment intéressant d'investiguer et de mettre à profit le probable gonflement de la matrice constituant le revêtement cold-spray, dans l'objectif de réaliser une structuration de surface et de conférer alors de nouvelles fonctionnalités à ce matériau aux fortes applications potentielles.

A moyen terme, cette activité a pour vocation l'exploration de procédés duplex alliant revêtements multicouches et traitements thermochimiques. L'objectif est la réalisation de revêtements composites à gradient de propriétés.

Avant dépôt, je m'intéresse également au traitement des poudres. Ainsi, je souhaite pouvoir tester des revêtements cold-spray obtenus à partir de poudres ou de mélanges de poudres métalliques nitrurées, carburées, voire nitrocarburées. Il sera intéressant de connaître l'impact de ce type de traitement, d'abord sur les propriétés des poudres elles-mêmes (variation de la granulométrie, de la surface spécifique, des propriétés magnétiques/électriques), puis sur les mécanismes d'impact et d'adhérence au substrat. Les conséquences en matière de porosité et de propriétés tribologiques des revêtements ainsi formés seront investiguées et comparées avec des films obtenus par procédé duplex « classique », tel que décrit plus haut. De façon plus générale, le traitement de poudres par des plasmas d'azote basse pression est une thématique que je désire développer dans l'équipe. Elle draine des applications à fort potentiel, dans les domaines décrits dans cette partie, mais également pour le secteur de l'énergie, comme cela est exposé dans la section suivante

### **III.2.2 Les plasmas ECR d'azote et le stockage de l'hydrogène**

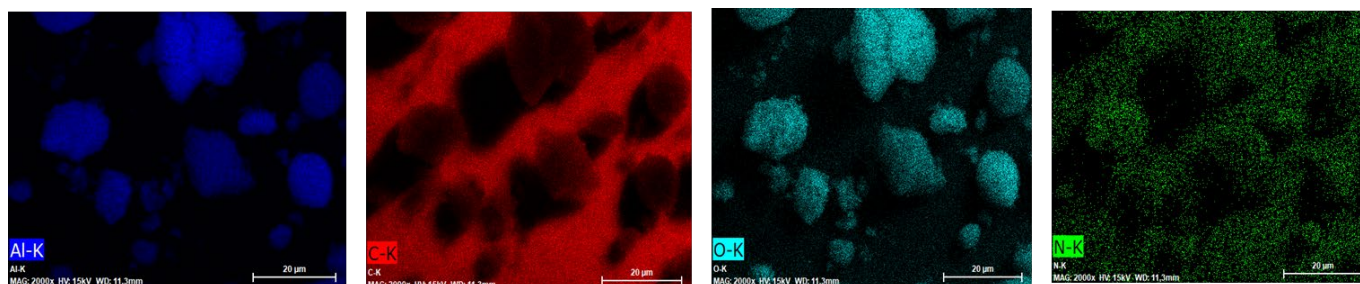
Le stockage de l'hydrogène est l'un des défis à relever pour faire de ce vecteur énergétique une source réellement exploitable. Les méthodes actuelles, basées sur la compression ou la liquéfaction, ne sont pas satisfaisantes puisqu'elles impliquent l'utilisation de systèmes de contrôle et de réfrigération très coûteux énergétiquement. Dans ce contexte, le stockage dans les solides est une alternative intéressante qui fait l'objet de nombreuses études. A titre d'exemple, les hydrures tels que Mg/MgH<sub>2</sub> permettent de stocker jusqu'à 7,6 % de leur masse en H<sub>2</sub> [17]. Ces performances sont cependant diminuées suite aux cyclages répétés à haute température de stockage/relargage qui induisent des déformations inélastiques des matrices solides [18]. Parmi les autres voies explorées [19], les matrices poreuses offrent des perspectives très prometteuses : elles allient fortes capacités

de stockage à basse température et bonne souplesse des structures solides [20]. Leur fonctionnalisation et hybridation visent à atteindre de grandes capacités de stockage sur des matériaux plus souples, résistants aux contraintes mécaniques, et dont les propriétés de physisorption et chimisorption sont optimisées sur une large gamme de températures, en particulier proches de nos conditions environnementales (de - 50 à + 100 °C).

Depuis le début de l'année 2021, je suis impliqué dans le projet ANR SYNERGY (Synthèse de MOFs hYbrides foNctionnalisés Et catalysés pouR le stockaGe de l'hYdrogène), piloté par Stéphane Cuynet, chargé de recherche CNRS dans notre équipe. D'une durée de 42 mois, ce projet jeune chercheur propose une méthode originale pour le stockage de l'hydrogène dans les solides. Elle s'appuie sur l'utilisation de plasmas pour réaliser à la fois la fonctionnalisation et l'hybridation, par des hydrures métalliques, de matrices organométalliques tridimensionnelles (en anglais MOFs : Metal-Organic-Frameworks) catalysées. Ce projet tire notamment son origine des travaux de Biswas *et al.* [21] qui ont montré qu'un MOF de type Al-MIL-53-X présentait de meilleures capacités d'adsorption gazeuse après fonctionnalisation du ligand organique. Ces résultats encourageants sont cependant à relativiser au regard des conditions d'élaboration proposées. En effet, le greffage des ligands, réalisé avant la synthèse du MOF, est basé sur l'utilisation de solvants potentiellement nocifs (CMR : Cancérigène-Mutagène-Reprotoxique) de type DMF (diméthylformamide). De plus, après synthèse du MOF, une post-étape de traitement thermique est nécessaire afin d'évaporer ce solvant présent dans les pores. Il en résulte un procédé complexe et possiblement dangereux pour la santé et l'environnement. Dans ce contexte, le projet SYNERGY propose de fonctionnaliser directement la poudre MOF par greffage de fonctions amines sur les ligands organiques. Pour cela, deux milieux actifs sont envisagés : un plasma d'ammoniac dans une décharge DBD et un plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> produit dans le réacteur ECR. J'oriente mes recherches sur cette seconde voie. Mes travaux concernent deux volets parfaitement imbriqués : la recherche de paramètres optimaux pour la production de radicaux de type NH<sub>x</sub> dans le réacteur, la réalisation et la caractérisation du traitement de poudres MOFs dans ces conditions. Ces activités ont débuté avec l'encadrement de Djida Ben Mouhoub, stagiaire de M2 [RS41], mais également en collaboration avec Ronny Jean-Marie-Désirée, doctorant recruté par le projet SYNERGY. Divers mélanges N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> et sous différentes pressions sont en cours d'investigation par spectroscopie optique d'émission et spectrométrie de masse, en présence ou non de poudres. Il s'agit notamment de pouvoir détecter et suivre avec le temps l'existence éventuelle d'espèces issues de l'interaction entre le plasma et les poudres (composés métalliques, radicaux CH<sub>x</sub>, OH), dont la présence pourrait signifier soit la poursuite d'un dégazage de ce substrat poreux, soit une dégradation partielle ou totale des poudres en fonction des paramètres utilisés (polarisation du porte-échantillons, température). Parallèlement, de premiers essais de fonctionnalisation de poudre MOF MIL53 (Al) sous plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (90/10) à 300 °C ont été réalisés. Ils se sont révélés prometteurs, avec une bonne conservation de la structure MOF et des indices de présence de liaisons de type NH. Les poudres traitées sont analysées par FTIR (mode ATR<sup>16</sup>), DRX et MEB-EDS dont des résultats sont donnés figure 20. Des mesures par XPS sont également prévues. La caractérisation texturale des MOFs et la détermination de leurs capacités d'adsorption et de stockage d'hydrogène seront conduites au sein de la plateforme MATERLOR de l'IJL, en collaboration avec Vanessa Fierro, directrice de recherche au CNRS.

---

<sup>16</sup> Réflectance totale atténuée



**Figure 20** : analyse au MEB-EDS de poudres MOF MIL-53(Al) après essai de nitruration d'1,5 h par plasma ECR en mélange  $N_2/H_2$  (90/10 sccm), 300 °C, polarisation de – 50 V. L'analyse EDS montre la présence d'azote dans les poudres (à droite). Images tirées du rapport de stage de D. Ben Mouhoub [RS41].

### III.3 Axe 3 : Structuration des surfaces métalliques

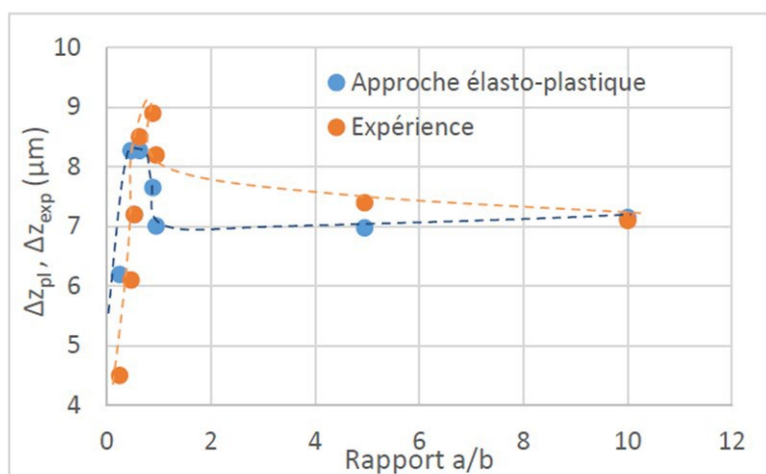
Ces dix dernières années, cette thématique a pris une part croissante dans mes activités de recherche. Je souhaite ardemment pouvoir la nourrir et la développer. Il s'agit d'abord de poursuivre des travaux déjà engagés et qui sont soit porteurs d'interrogations, soit source de nouvelles études (section 3.1). Pour faire face à de nouveaux enjeux ou étendre et diversifier nos méthodes, j'ai la volonté de m'associer à d'autres partenaires qui m'apporteront compétences et concepts originaux (section 3.2). Enfin, je terminerai cette troisième partie par la description de deux projets de recherche récemment déposés et financés par l'ANR (section 3.3). Tous deux concernent le rôle de la structuration sur les propriétés d'échange thermique d'une surface soumise à un impact de gouttelettes d'eau : il s'agit soit d'optimiser le refroidissement, soit de donner des propriétés d'antigivre ou de dégivrage. Ces projets actuels témoignent du dynamisme de cet axe de recherche qui nous permet de pénétrer des champs d'étude et d'applications que je qualifierais d'exotiques par rapport à ceux existants lors de mon arrivée.

#### III.3.1 Vers un meilleur contrôle des surfaces structurées et nitrurées

##### *Rôle du champ de contraintes sur les propriétés des motifs obtenus*

Nos activités de recherche sur la structuration des surfaces métalliques tirent leur origine du gonflement localisé d'un acier soumis à une nitruration sélective réalisée à travers un masque. Suivant les caractéristiques de ce procédé versatile (forme du masque, paramètres du traitement thermo-chimique), il s'ensuit la formation d'un réseau de motifs positifs (plots, cylindres, rainures, etc.) dont l'échelle de taille investiguée jusqu'à présent se situe dans le domaine de quelques dizaines à quelques centaines de microns. Nos études réalisées sur acier inoxydable austénitique et martensitique ont montré que ce phénomène de surrection se limite à quelques microns de hauteur. En première approche, cette élévation de la surface est directement liée aux contraintes internes de compression (quelques GPa) et à la déformation de composition lors de l'insertion d'azote dans le matériau. Dans l'objectif de produire une structuration déterministe bien contrôlée (forme, répartition et dimensions des motifs), répondant à une fonctionnalité souhaitée (modulation de la mouillabilité, gestion des frottements, marquage, etc.), il est nécessaire d'avoir une connaissance fine des champs de contraintes produits sur la totalité de la zone d'intérêt. Ceux-ci dépendent du traitement effectué, du matériau traité mais également du taux de couverture des motifs. Pour répondre à ce challenge, il nous est apparu primordial de faire appel à la modélisation par éléments finis. Ainsi, entre 2018 et 2019, à la faveur de soutiens financiers reçus du LabEx DAMAS, nous avons démarré une étude sur la structuration de l'alliage intermétallique  $FeAl_{40}$  (grade 3). Bon candidat pour des applications liées à l'allègement des systèmes, cet alliage de structure cubique centré se caractérise cependant par des propriétés tribologiques limitées (dureté < 400 HV). Un traitement de nitruration permet d'améliorer fortement la dureté qui peut atteindre alors 1400 HV [22]. En outre, il conduit à une modification de

la microstructure avec formation d'un mélange de ferrite  $\alpha$ -Fe et de précipités de nitrures d'aluminium  $\text{AlN}_{\text{hex}}$  de structure hexagonale. Leur maille ayant un volume supérieur à celui de l'alliage de base, il s'ensuit l'apparition de fortes contraintes internes et de déformations élasto-plastiques dans la zone nitrurée, dans le substrat et dans la zone d'interface entre ces deux milieux. J'ai successivement participé à l'encadrement des stages M2 de P. François [RS28] et J. Schmitt [RS32] qui, en collaboration avec nos collègues de l'IJL J. Martin (équipe PPS), S. Allain (équipe microstructures et contraintes) et F. Kosior (centre de compétences Ermione), ont développé un modèle de déformation élasto-plastique de cet alliage suite à un traitement de nitruration sélectif à travers des sillons de 100  $\mu\text{m}$  de large (logiciel ABAQUS®). Les mesures de la surrection de ces motifs ont servi de données d'entrée et de calibration au modèle. L'analyse conjointe des résultats expérimentaux (profilométrie, métallographie, MEB) et ceux issus de la modélisation, a révélé l'importance du rapport entre la largeur du sillon formé (b) et la distance séparant deux sillons (a). Ce paramètre a/b jusqu'alors non considéré dans nos travaux, influe grandement sur les champs de contraintes à l'intérieur des sillons, les valeurs de contrainte et de surrection maximales. Ainsi, les données expérimentales ont montré qu'il existe une distance inter-sillons optimale pour laquelle le phénomène de surrection est maximum. Ceci est montré par la figure 21. L'estimation des contraintes internes de compression (autour de 2 GPa dans les conditions étudiées) permet d'expliquer cet intéressant résultat. Dans la configuration optimale, les contraintes de compression sont très fortes, liées à un effet de superposition avec les sillons avoisinants, mais pas suffisamment élevées pour induire, dans le matériau de base, des mécanismes d'endommagement local (fissuration). On peut supposer que ceux-ci conduisent à une relaxation des contraintes et une baisse d'intensité de la surrection. Actuellement, le modèle élasto-plastique ne tient pas compte de ces mécanismes. Comme observé à la figure 21, cela conduit à des différences notables avec les données expérimentales. En partenariat avec mes collègues, je souhaite donc poursuivre ces travaux de modélisation par l'introduction de lois d'endommagement et de rupture des matériaux. L'objectif est de mieux rendre compte des résultats expérimentaux et de posséder, *in fine*, un modèle prédictif. En parallèle, et pour tenter de remonter expérimentalement aux contraintes générées dans la couche nitrurée, nous projetons d'utiliser la méthode décrite dans la publication [P11]. Ainsi, des plots de silicium de géométries variées (circulaire ou rectangulaire, et d'une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres) seront déposés par PVD à travers des masques posés sur des substrats en  $\text{FeAl}_{40}$ . L'ensemble sera ensuite soumis à une nitruration et seules les zones non protégées par les plots seront traitées. La diffusion de l'azote sous les plots ainsi que les transformations de phases associées à cette diffusion entraîneront une déformation des plots. Les mesures de ces déformations réalisées par surfométrie optique ou par AFM, voire par spectroscopie Raman, permettront de remonter aux valeurs de contraintes qui seront alors comparées à celles obtenues par la modélisation.



**Figure 21** : comparaison de l'évolution de la surrection expérimentale ( $\Delta z_{\text{exp}}$ ) et calculée ( $\Delta z_{\text{pl}}$ ) dans une approche élasto-plastique en fonction du rapport a/b. Graphe issu du rapport de stage de J. Schmitt [RS32].

***Traitements duplex : impact de la gravure ionique sur les caractéristiques de la couche de nitruration. Application au frottement sec à grande vitesse***

La thèse d'A. Pavlik a permis de mettre à l'épreuve du frottement sec la surface d'un acier structuré par procédé duplex constitué d'une gravure ionique suivie d'un traitement thermochimique. L'un des aspects majeurs de cette étude a concerné la durabilité des motifs, au regard des mécanismes d'usure et d'endommagement produits par le frottement alternatif d'une bille en alumine se déplaçant dans la direction perpendiculaire au réseau de tranchées formées. Même si leur usure a été observée et mesurée, la persistance des motifs après plusieurs milliers de cycles est à mettre au crédit de la nitruration plasma. Le durcissement local du matériau allié au développement de fortes contraintes de compression est à l'origine de cette bonne résistance face aux mécanismes d'usure. Or, au cours de cette étude, le traitement duplex en lui-même n'a pas été complètement investigué. Dans la perspective d'optimiser ce procédé, il convient dès lors de reprendre ces travaux en commençant d'abord par étudier finement l'impact de la gravure ionique sur la microstructure de l'acier, l'apparition éventuelle de défauts (microfissures), la naissance de gradients de contraintes. Le rôle des dimensions ou de la forme des motifs sur ces différents éléments seront également investigués. Des lames minces observées au MET seront produites pour tenter de répondre à ces interrogations. Ces observations permettront d'éclairer nos connaissances sur les mécanismes de diffusion de l'azote dans ce milieu prétraité. Au sommet des aspérités, de façon surprenante et non comprise à ce jour, la couche de nitruration n'est globalement pas d'épaisseur homogène et même parfois inexistante à certains endroits (figure 12). Les observations au MET de lames minces prélevées au voisinage de ces zones pourraient concourir à nous éclairer sur les causes de ce phénomène qui peut avoir un impact significatif sur les processus de frottement, et donc d'usure des motifs.

Au cours de ses travaux, A. Pavlik a également mis en évidence l'importance du rapport entre diamètre de la bille et largeur des tranchées. Les plus larges (300  $\mu\text{m}$ ) induisent un coefficient de frottement plus élevé, une usure sévère et la formation d'un tribofilm continu et épais. Cette étude n'a malheureusement pas pris en compte les effets thermiques qui jouent un rôle important dans les observations conduites. Avec mon collègue Sylvain Philippon du LEM3, nous avons proposé à la rentrée 2021 un sujet pour le projet de fin d'études d'un étudiant de 5<sup>e</sup> année à l'ENIM (Ecole Nationale d'Ingénieurs de Metz ; option : recherche, développement et innovation matériaux et procédés pour l'industrie). Réalisé par Liam Cloëz [RS44], ce projet avait pour objectif la modélisation thermique et thermomécanique du frottement sur des structures similaires à celles étudiées par A. Pavlik. Il a essentiellement permis de réaliser une étude bibliographique sur le sujet [23] et de mettre en place les premières briques de modèles. Nous souhaitons ardemment poursuivre ces travaux dont les enjeux sont majeurs notamment pour des applications dans l'aéronautique. En effet, dans ce secteur les surfaces duplex peuvent être soumises à du frottement sec à grande vitesse. Dans cet optique, des études préliminaires expérimentales avaient été réalisées en fin de thèse d'A. Pavlik. Elles se sont déroulées sur un banc balistique au LEM3. Celui-ci est équipé d'un tribomètre, d'une caméra ultra-rapide et d'un système d'acquisition. Les essais ont mis en jeu des glisseurs en acier AISI 316LM non traités, entrant en contact à grande vitesse (30 m/s) avec des patins en acier AISI 316 LM traités duplex (structurés puis nitrurés) ou simplement nitrurés. Différentes pressions de contact ont été testées (de 29 à 100 MPa, suivant les configurations choisies). Ces premières études ont montré la résilience de la configuration W100-D100 par rapport à W100-D300 qui est complètement détruite dès le début du contact. Il est cependant nécessaire de reprendre ce travail afin d'investiguer de façon complète la série d'échantillons produits. Les résultats, notamment concernant la ZAT (zone affectée thermiquement), seront comparés aux données issues de la modélisation thermomécanique.

**III.3.2 Vers de nouvelles approches expérimentales**

Jusqu'à présent, les surfaces métalliques structurées ont été développées au moyen de masques adhérents (obtenus à partir de techniques de type lift-off issues de la microélectronique ou dépôt de

couche sol-gel; projet ANR SPOT) ou simplement posés (plaques métalliques préalablement percées laser ; projet ANR MICROGAME). A court et moyen terme, je souhaite enrichir notre éventail de solutions en intégrant des techniques de structuration directe et sans masque. Pour cela, je propose de travailler sur deux nouveaux thèmes : des procédés combinés alliant structuration par laser et traitements thermochimiques d'une part, et la structuration par traitement direct localisé d'autre part.

### ***La fonctionnalisation des aciers inoxydables martensitiques par procédé duplex alliant structuration laser et traitement thermochimique***

Les domaines d'applications des aciers inoxydables martensitiques sont très diversifiés. On les utilise notamment pour la fabrication des outils de coupe, des instruments chirurgicaux ou dentaires, des prothèses, des éléments de fixation ou encore des pièces d'accastillage. La large gamme de nuances disponibles sur le marché permet de répondre à des problématiques plutôt orientées soit vers la résistance à la corrosion, soit vers la résistance mécanique. Certaines applications ne peuvent cependant se satisfaire de ce compromis et il est nécessaire, au moins localement, d'accroître la résistance à l'usure. Des techniques de dépôt protecteur (ex :  $ZrO_2$ , WC, TiC) sont généralement mises en œuvre. Ces procédés peuvent cependant présenter un coût élevé et avoir un impact négatif sur l'environnement. L'application de traitements thermochimiques est une autre voie possible. La bibliographie à ce sujet reste encore assez limitée alors que les enjeux sont énormes [24-25]. Les gammes classiques de nitruration aboutissent à des phénomènes de précipitation de nitrures alliés qui appauvrissent la matrice en chrome. La résistance à la corrosion s'en trouve alors fortement affectée. De plus, sur les aciers inoxydables martensitiques à durcissement secondaire, les couches nitrurées sont instables sur le plan mécanique et de la fissuration se produit à l'interface couche nitrurée/substrat.

L'amélioration des performances mécano-chimiques de ces aciers utilisés en conditions sévères constituent donc un véritable verrou scientifique et technologique que j'ai l'ambition de contribuer à relever. Pour cela, je souhaite explorer la voie d'un procédé combiné alliant structuration de surface et traitement thermochimique. Lors de la thèse d'A. Pavlik, nous avons démontré qu'une structuration de la surface d'un acier inoxydable austénitique, associée à une nitruration plasma, permet, à sec, de diminuer le coefficient de frottement et de réduire considérablement l'usure [P26]. Dans cette étude, la structuration était produite par une gravure ionique. Sur acier inoxydable martensitique, l'application directe de ce type de traitement combiné n'est pas la solution, puisque les conséquences inhérentes à la nitruration restent potentiellement les mêmes que sur un acier non structuré. Mon idée est donc de réaliser une structuration à l'échelle micronique par gravure au laser femtoseconde. Cette méthode regroupe plusieurs avantages : rapide et peu coûteuse, elle permet de traiter de grandes surfaces et des géométries complexes [26-27]. De plus, bien que limité, l'impact thermique de ce type de laser sur la surface martensitique conduit localement à une transformation microstructurale de la matrice avec formation superficielle d'austénite [28-29]. Je souhaite tirer avantage de cette transformation pour le maintien, voire l'amélioration, de la résistance à la corrosion des pièces après traitement thermochimique qui doit assurer la bonne durabilité des motifs formés. Pour mener à bien cette étude, j'ai réuni au cours de l'année 2020 un consortium composé de quatre laboratoires : le LASIE (J. Creus ; université de la Rochelle), le laboratoire MATEIS (P. Steyer et N. Mary ; INSA de Lyon), le LEM3 (S. Philippon ; université de Lorraine), et l'IJL. Suite à nos discussions, j'ai déposé un projet de recherche dans le cadre de l'AAP générique de l'ANR à l'automne 2020. Nommé AMARANTE (Acier inox MARTensitique texturé lAser et Nitrocarburé pour des propriétés en Tribo-corrosion optimiséEs), ce projet vise la réalisation de surfaces hybrides sur des pièces en acier inoxydable martensitique afin d'améliorer leur résistance mécano-chimique en conditions d'utilisation sévères. La démarche envisagée est basée sur une approche multi-échelle permettant de caractériser ces surfaces d'un point de vue morphologique, métallurgique, microstructural, tribologique par frottement à sec et en milieu corrosif. L'un des verrous réside dans la maîtrise des caractéristiques de la couche superficielle d'austénite créée lors du passage laser. Associée au traitement thermochimique, sa présence conditionnera largement les propriétés des surfaces obtenues,



notamment pour la résistance à la corrosion. Pour la structuration laser, j'ai noué un partenariat avec le laboratoire GREMI à Orléans.

Cette première version du projet n'ayant malheureusement pas convaincu le comité de sélection pour un passage en phase 2, j'ai proposé aux membres du consortium de démarrer les études afin de produire une version enrichie à l'automne 2021. Nous avons focalisé nos travaux sur l'acier inoxydable martensitique 4542 (nuance Ugitech). Comme attendu sur cet acier, l'analyse DRX de zones structurées au laser femtoseconde a révélé la présence d'une phase d'austénite. Par ailleurs, et c'est un fait marquant, ces investigations préliminaires ont montré l'effet positif, sur les propriétés de résistance à la corrosion (tests électrochimiques, tracé de courbes de polarisation cyclique), d'un post-traitement par laser femtoseconde sur un échantillon nitruré : le caractère passivable de l'acier est retrouvé. A ce jour, cet intéressant résultat n'est pas expliqué. Des hypothèses sont avancées quant au rôle du passage du faisceau laser sur la couche nitrurée : une pulvérisation locale des nitrures de chrome, une remise en solution du chrome, autre mécanisme ? Fort de ce résultat et des interrogations qui l'accompagnent, j'ai rédigé une nouvelle version du projet à l'automne 2021. J'ai orienté le contenu scientifique en proposant l'étude de deux traitements combinés :

- Structuration laser puis traitement thermochimique : les motifs microniques produits sont renforcés par une nitruration ou nitrocarburation ; la phase austénitique formée localement lors du passage du faisceau laser est mise à profit pour conserver/améliorer les propriétés de résistance à la corrosion de l'acier inoxydable martensitique.
- Traitement thermochimique puis structuration laser : après nitruration ou nitrocarburation, la surface est superficiellement et uniformément attaquée par le laser afin que le matériau retrouve son caractère passivable ; la structuration est réalisée ensuite par attaque localisée du faisceau.

J'ai conscience que l'étude de ces deux combinaisons constitue un programme de recherche ambitieux. Prévu pour une durée de 48 mois, cette nouvelle version d'AMARANTE demandait un soutien financier de l'ANR à hauteur de 560 k€. Malheureusement, cette fois encore elle n'a pas convaincu le comité de sélection. Avec le consortium, nous sommes cependant motivés pour poursuivre dans cette voie, convaincus par les potentielles retombées scientifiques et industrielles du sujet. En collaboration avec l'IRT M2P, je suis à la recherche d'un partenaire industriel qui pourrait rejoindre le consortium à l'automne 2022.

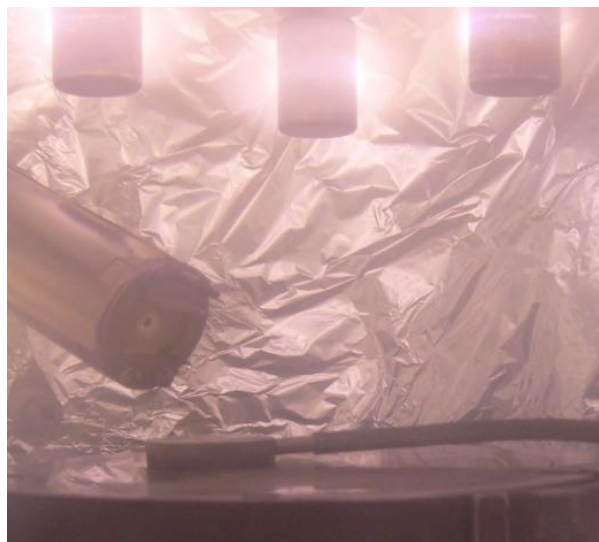
### ***Structuration métallique par traitements directs localisés***

Pour cette thématique, je souhaite mettre en œuvre deux types de sources plasma qui auront pour point commun d'être insérées dans la chambre de l'équipement ECR. Il s'agira de viser une structuration positive, par le biais du gonflement localisé du matériau métallique traité ponctuellement par l'apport d'un flux d'espèces réactives.

La première d'entre-elles est la source RF ICP (mentionnée au chapitre II, (section II.3.1) dont je souhaite mettre à profit le jet de plasma localisé. Conçue par la société SVT Associates, il s'agit du modèle le plus compact de la gamme pouvant travailler à des puissances comprises entre 100 et 400 watts, sous de très faibles débits de gaz ( $< 10$  sccm). Cette source portative de forme tubulaire (longueur 30 cm, diamètre 3,3 cm) peut être introduite dans le réacteur ECR via une bride formant un angle de  $45^\circ$  avec l'horizontale. Ainsi sa sortie, formée d'une plaque métallique percée d'un trou centré de 2,7 mm de diamètre, est positionnée juste au-dessus du porte-échantillons. En 2010, cette source a fait l'objet d'une caractérisation des modes E et H, sous argon pur, par sonde de Langmuir et spectroscopie optique d'émission (stage de M1 de T. Dietsch, [RS6]). La densité électronique maximale mesurée à 20 mm de la sortie est de  $9 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ . Des essais de nitruration ont été effectués en mode hybride avec l'assistance de la source ECR pour la pré-étape de décapage de substrats en acier AISI 316L. Des mélanges Ar/N<sub>2</sub> ont principalement été testés dans la source ICP car, malgré nos efforts, il nous a été difficile de stabiliser une décharge d'azote pur en mode H. Un essai (3 heures



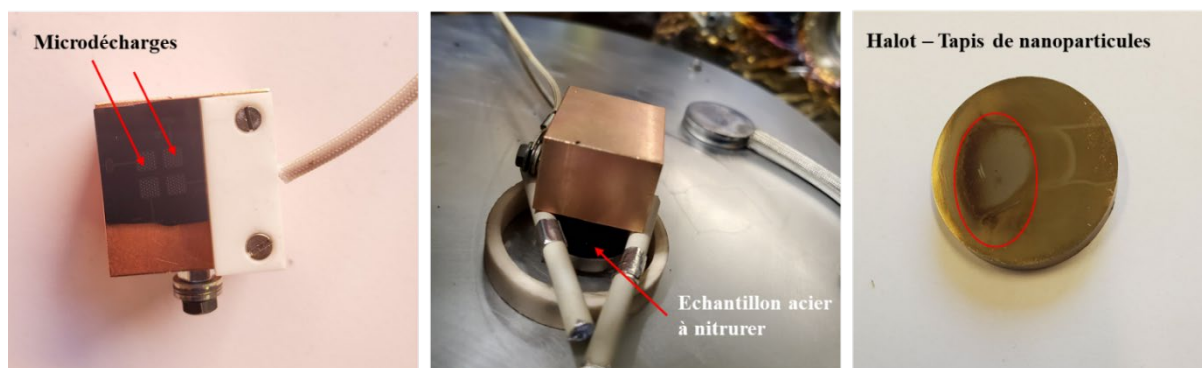
à 400 °C) a conduit au traitement partiel d'un échantillon dans une zone proche de la source (figure 22). Couvrant environ le tiers de la surface totale du substrat ( $\approx 1 \text{ cm}^2$ ), les analyses par SIMS<sup>17</sup> y ont confirmé la présence d'une couche nitrurée sur 2,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La teneur superficielle en azote est relativement faible, de l'ordre de 7 at %. Sur une coupe transverse de l'échantillon, une zone de transition entre couche nitrurée et surface non traitée a été observée. Cette première campagne a ainsi montré qu'il est possible d'utiliser cette source pour la réalisation directe de traitements localisés. Des études complémentaires et des étapes d'optimisation sont cependant nécessaires pour viser, à terme, la fabrication contrôlée de surfaces structurées à l'échelle millimétrique. Il s'agira d'abord de travailler sur le fonctionnement de la source ICP. Nous pensons que les difficultés rencontrées pour initier et stabiliser une décharge sous azote pur peuvent être surmontées en diminuant la pression à l'intérieur de la source par un pompage secondaire. Par ailleurs, la réduction du diamètre du trou en sortie de source est envisagée ( $\sim 1 \text{ mm}$ ). Cela permettra notamment la formation d'un jet de plasma plus fin et plus dense, conditions requises pour un traitement thermochimique à la fois ponctuel et efficace. Suite à ces modifications, la source ICP sera à nouveau caractérisée, par spectroscopie optique d'émission et sonde de Langmuir principalement, dans des mélanges  $\text{N}_2/\text{H}_2$ . Des essais de nitruration seront réalisés dans différentes conditions : mélanges gazeux, pression, température, polarisation du porte-échantillons, distance source-substrat, angle de visée, application d'un mode hybride avec la source ECR. Tous les moyens de caractérisation des zones traitées disponibles dans l'équipe et au laboratoire seront mobilisés. Au-delà des aspects propres à la structuration (propriétés fonctionnelles que l'on peut rechercher à cette échelle), je souhaite pouvoir aussi me servir de cette source pour la réalisation de traitements à faible teneur superficielle en azote. Comme démontré par nos premiers résultats, il semble possible de mieux contrôler ce paramètre avec cette source, au contraire des plasmas ECR ou diode. L'une des applications potentielles pourrait concerner le traitement localisé des aciers inoxydables martensitiques tout en préservant leur tenue à la corrosion.



**Figure 22** : extrémité de la source ICP montée dans le réacteur ECR. Elle fait face à un échantillon en acier AISI 316L pour essai de traitement de nitruration localisé.

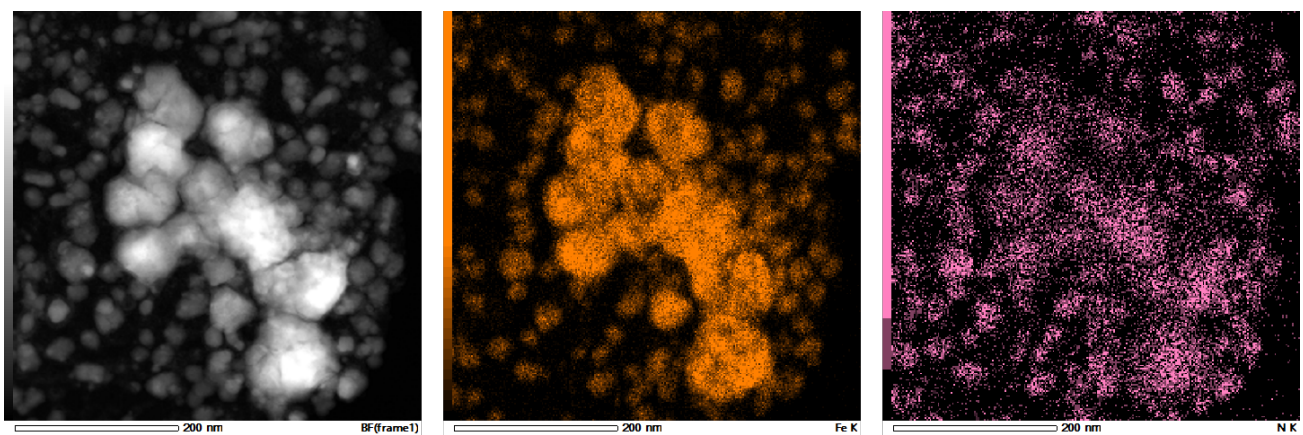
<sup>17</sup> La surface traitée étant trop petite pour réaliser une étude de composition par SDL, nous avons eu recours à cette technique disponible au centre de compétences 3M de l'IJL (taille du faisceau d'ions inférieure à 100  $\mu\text{m}$ ).

Pour une toute autre gamme d'échelle et de taux de couverture, j'ai noué une collaboration avec Sylvain Iseni, chercheur CNRS au laboratoire GREMI, afin d'évaluer le potentiel des micro-décharges à cathodes creuses [30-32] pour des traitements thermochimiques. Ces dispositifs sont réalisés sur wafer de silicium au moyen des techniques d'élaboration utilisées en microélectronique. Ils se présentent sous la forme d'une structure de type sandwich anode-diélectrique-cathode. Des cavités ou trous, de diamètre autour de la centaine de microns, sont réalisés par gravure plasma. Un ensemble de quatre blocs de micro-décharges est présenté à gauche de la figure 23. De récents travaux publiés par nos collègues des laboratoires LSPM et LPGP montrent que ce type de décharge peut être, dans certaines conditions de mélanges Ar/N<sub>2</sub>, source d'un important flux d'azote atomique pour la synthèse contrôlée et homogène de nitrure de bore hexagonal [33-34]. Je souhaite pouvoir mettre à profit ces résultats pour étendre le domaine d'applications de ces micro-décharges aux traitements thermochimiques localisés. Une première étape de faisabilité a été conduite en mars 2022, à la faveur d'une IPMC (Incitation au Partage de Moyens et Compétences, outil de financement proposé par le réseau CNRS des plasmas froids) que j'ai portée. Avec Sylvain Iseni et mon collègue Cédric Noël, nous avons implanté et testé dans le réacteur ECR plusieurs configurations de ces micro-sources à plasma. Réalisés en mode statique (remplissage préalable de l'enceinte par des mélanges de gaz N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> à des pressions de 50-100 mbar), ces essais ont été pratiqués en connectant les micro-décharges à un générateur de tension DC positive (typiquement quelques centaines de volts). Pour les tests de nitruration, des échantillons polis-miroir en acier AISI 316 L ont été positionnés à une distance de quelques millimètres face aux micro-décharges. Le dispositif est présenté au centre de la figure 23. Il convient de préciser que, posés sur le porte-substrats chauffant et polarisable, ces échantillons ont préalablement été portés à une température de 400 °C et une pré-étape de décapage en mélange Ar/H<sub>2</sub> a été réalisée afin de retirer la couche d'oxyde natif. Cette première campagne a permis de nourrir nos connaissances sur la tenue des micro-sources dans des conditions usuelles de nitruration d'un acier ; sans système de refroidissement approprié, la proximité avec le substrat chaud induit un vieillissement prématuré qui conduit à la destruction de la source après une vingtaine de minutes. Malgré cette limitation, des résultats prometteurs ont été obtenus. Après traitement, la surface du substrat est caractérisée par la présence d'un halo de taille millimétrique, comme montré à droite de la figure 23. Des observations au MEB-EDS ont révélé qu'il est constitué d'un tapis de nanoparticules (dimension < 100 nm) contenant une forte proportion en Fe/O/Ni/Cr/Si. Nous pensons que le silicium provient du wafer qui est pulvérisé au niveau des cavités. Des analyses réalisées au MET sur des fragments obtenus par grattage de la couche superficielle, ont révélé que ces nanoparticules sont cristallisées. Certaines sont fortement enrichies en azote, avec une teneur pouvant excéder 30 at % par endroits. La figure 24 présente des cartographies obtenues au MET-EDS. Elles laissent envisager la formation d'un nitrure de fer.



**Figure 23** : réseaux de microdécharges sur wafer de silicium montés sur un bloc de cuivre permettant le refroidissement (à gauche). Montage pour essais de nitruration sur acier AISI 316L dans le réacteur ECR (au centre). Halo formé de nanoparticules sur l'échantillon après nitruration (à droite).

Cet important résultat est un fait marquant qui me conforte sur la possibilité de réaliser des nitrurations locales à l'aide de ces micro-décharges. Fort de ce constat, j'ai proposé à Sylvain Iseni l'écriture d'un projet de type PRC à l'ANR. Il reposera sur les compétences du GREMI pour l'élaboration et la caractérisation des micro-décharges. De plus, ce laboratoire vient de se doter d'un laser accordable à colorant pour développer des analyses par spectroscopie LIF à deux photons (domaine en longueurs d'onde : 204 – 750 nm). Cet équipement permettra l'étude de mélanges plasma  $N_2/H_2$  pour l'estimation de la concentration en azote atomique. A l'IJL, des caractérisations plasma et matériau seront conduites : spectroscopie optique d'émission, spectrométrie de masse, DRX, métallographie, MEB-EDS, SDL. Au début des travaux, des échantillons témoins en acier ferritique seront utilisés pour l'établissement de références. En fonction de la distance sources-substrat mais également des conditions de pression, de mélanges gazeux et d'alimentation électrique, nous évaluerons l'efficacité et la résolution du traitement. A moyen terme, je souhaite pouvoir démontrer que ces sources peuvent conduire à une structuration de surfaces métalliques à l'échelle micrométrique.



**Figure 24** : analyse au MET-EDS d'un fragment issu de la surface de l'acier après test de nitruration en plasma  $N_2/H_2$  produit par des micro-décharges. Image en champs clair (à gauche) et cartographies en éléments chimiques Fe et N (au centre et à droite).

### III.3.3 Applications dans le domaine de l'énergie et de l'aéronautique

Comme décrit dans la partie introductive de mes activités, la structuration de surface, de l'échelle millimétrique à l'échelle nanométrique, est un domaine de recherche très actif qui irrigue des champs d'applications très diversifiés. Pour illustrer ce dynamisme, je présente ci-après deux projets que nous avons contribué à monter. Ils témoignent de la reconnaissance que nous avons acquise dans ce domaine.

#### *Le projet ANR DROPSURF (ANR-20-CE05-0030)*

DROPSURF (rational design of enhanced heat transfer surfaces for droplet and spray cooling systems) a reçu le soutien de l'ANR suite à son appel générique 2020. Coordonné par le Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA) de l'université de Lorraine, le consortium réunit l'IJL, l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT) et la société DEPHIS spécialisée dans la réalisation de revêtements spécifiques par voie PVD. Démarré en novembre 2020 (pour une durée totale de quatre ans), ce projet a pour ambition d'explorer les possibilités offertes par la structuration d'une surface chaude pour intensifier et optimiser son refroidissement suite à l'impact d'un spray de gouttes. Il fait suite à une première étude que nous avons conduite, en partenariat avec le LEMTA, dans le cadre du projet CAMTRASTE : Contrôle et Amélioration des Transfert par Structuration des surfaces d'Echange). Financé par l'institut Carnot

ICEEL, ce projet m'avait donné l'opportunité de co-encadrer avec T. Czerwec les travaux de post-doctorat de S. Tsareva [T8].

A l'heure actuelle, le spray est reconnu comme étant l'un des procédés d'extraction de flux thermique les plus efficaces. Les enjeux concernés par ce projet sont en particulier la miniaturisation drastique des composants de la microélectronique qui implique des besoins majeurs en techniques de refroidissement fiables et efficaces pour maintenir les dispositifs en dessous de la température limite d'endommagement. A l'ère des supercalculateurs, les puissances à dissiper sont telles ( $100 \text{ W/cm}^2$ ) que les techniques traditionnelles monophasées (air et liquide) ne suffisent plus. Dans ce contexte, le spray apparaît comme une alternative à haut potentiel, alliant un refroidissement uniforme sur de grandes surfaces et un grand choix de liquides. Des recherches actuelles s'orientent notamment sur des procédés hybrides impliquant des gouttelettes d'eau faiblement chargées en nanoparticules [35].

DROPSURF propose d'étudier le refroidissement induit par un spray de gouttelettes d'eau sur une surface structurée. En effet, la fabrication de micro/nanostructures ordonnées telles que des micro/nano piliers, des micro/ nano trous ou encore des structures hiérarchiques est considérée comme un moyen possible d'augmenter le coefficient de transfert de chaleur et le flux de chaleur critique par rapport à une surface lisse. Cependant, l'élaboration d'une surface optimisée suppose la connaissance des mécanismes de transfert de chaleur et de masse associés à l'impact d'une goutte sur ces motifs. En effet, de nombreux phénomènes liés aux transferts sont affectés par une structuration, qu'elle se situe à une échelle macro, micro ou nanométrique. En particulier, les motifs nanométriques modifient la mouillabilité et la dynamique de la ligne triple de contact, où les transferts de chaleur et de masse sont les plus intenses. A l'échelle du micron, la structuration agit sur la densité de sites de nucléation des bulles de vapeur. En jouant sur plusieurs échelles, par exemple grâce à des surfaces hiérarchiques ou aux propriétés hétérogènes (biphiliques, biconductives thermiques), un plus grand contrôle pourra être obtenu sur le flux critique et le coefficient d'échange de chaleur [36]. Ainsi, la finalité du projet DROPSURF est d'établir des lois de dimensionnement et des modèles de transfert pour guider la conception de surfaces structurées optimisées.

Au sein de ce projet, nous avons la responsabilité de la tâche visant la réalisation, la caractérisation et la durabilité des surfaces structurées. Pour cela, nous allons mettre en œuvre l'ensemble des techniques développées dans l'équipe (dont des gravures plasmas aux échelles micro et sub-microniques), mais également disponibles au laboratoire (lithographie sans masque par procédé SmartPrint, dépôt de couche mince par PVD structurée à travers des masques), voire au-delà en nous appuyant sur notre réseau dont Renatech. A cette fin, nous avons récemment embauché A. Garcia Wong en tant que post-doctorant [T11]. Ses travaux ont débuté sur des wafers de silicium qui ont été gravés dans le réacteur ECR. Les motifs réalisés sont des tranchées de quelques microns de profondeur pour une centaine de microns de large. Une étape d'optimisation du procédé est nécessaire puisqu'à court terme, notre objectif est de produire sur une échelle de temps raisonnable (quelques heures) des motifs au rapport d'aspect proche de l'unité (typiquement des plots de  $10 \mu\text{m}$  de haut et espacés de  $10 \mu\text{m}$ ). Les effets des structurations seront étudiés au LEMTA grâce à des expériences fondamentales permettant d'investiguer finement les phénomènes associés à la croissance des bulles en régime d'interaction et à l'impact de gouttes individuelles. Ainsi, les flux de chaleur et de masse au plus près de la ligne triple seront caractérisés grâce à des diagnostics optiques innovants basés sur la microscopie de fluorescence multiphotonique et la thermographie IR ultra-rapide. Pour la mise en œuvre de ce diagnostic, il est notamment prévu de recouvrir les structures par une fine couche de TiAlN déposée par PVD en collaboration avec nos collègues de l'équipe POEME de l'IJL. Les mesures IR seront faites en réflexion, depuis la zone située en dessous de la surface structurée. Les résultats de ces expériences résolues spatialement et temporellement seront comparés à des simulations numériques directes prenant en compte le changement de phase et le suivi d'interface.

## ***Le projet ASTRID Verglas***

Au printemps 2021, dans le cadre de l'AAP ASTRID de l'ANR (Accompagnement Spécifique des Travaux de Recherche et d'Innovation Défense) nous avons co-déposé avec des collègues du LEMTA, de l'institut Pprime de Poitiers et du centre DGA essais propulseurs de Saclay, le projet VERGLAS : déVELOppement d'un système de pRotection contre le Givrage des aéronefs par pLASma. Le givrage est un phénomène naturel qui se caractérise par la formation et l'accumulation de glace au contact d'une paroi froide, soit par condensation solide de vapeur d'eau, soit par solidification de gouttes surfondues ou non. Il constitue une importante problématique impactant de nombreux secteurs d'activité comme le transport (terrestre, aérien et maritime) ou l'énergie (production et distribution). Les performances du système touché (câbles électriques, pales d'éoliennes, ailes d'avions) sont progressivement altérées ce qui peut entraîner, *in fine*, des incidents majeurs voire dramatiques. Le crash d'avions en est un exemple éloquent. Dans l'aéronautique, les moyens de lutte contre ce phénomène se répartissent suivant deux catégories : les systèmes d'antigivrage qui ont pour vocation d'empêcher l'accrétion de glace pendant l'impact de gouttes sur les surfaces, les dispositifs de dégivrage pour supprimer la glace formée. Bon nombre de solutions existantes ne sont pas matures et ne peuvent être directement appliquées, notamment sur les gros porteurs.

Dans ce contexte et face à ces enjeux, le projet VERGLAS propose le développement d'un nouveau système de protection contre le givrage basé sur un actionneur plasma de type décharge à barrière diélectrique (DBD) élaboré à partir de matériaux innovants. En aéronautique, l'utilisation de DBD surfacique pour le dé-ou antigivrage est une voie de recherche au fort potentiel, car l'essentiel de l'énergie électrique est converti en énergie thermique via divers mécanismes [37]. Parmi eux, le chauffage par flux ionique semble être le plus efficace [38]. Lié à la propagation de streamers à la surface du diélectrique, il contribue à son échauffement puis à celui de l'air environnant par convection. L'un des objectifs du projet est donc d'optimiser la conversion électrothermique en définissant une nouvelle configuration d'actionneur DBD. Cette recherche implique de travailler à la fois sur la géométrie et la nature des électrodes, l'état de surface et la structuration du matériau composant le diélectrique. Pour une action anti-givrage, la structuration du diélectrique vise à créer une surface super-hydrophobe généralement obtenue pour des topographies à l'échelle nanométrique. Dans ces conditions, une configuration Cassie-Baxter est recherchée : une goutte d'eau posée sur la surface piège des poches d'air à l'interface. L'air ainsi emprisonné entre la goutte d'eau et la surface structurée, réduit le transfert de chaleur entre la surface du liquide et le solide, retardant alors la formation de glace [39]. Pour le dégivrage, la structuration de surface ou la porosité du diélectrique doit influencer sur le développement et la propagation des streamers. Dès lors, une partie importante des études portera sur les liens entre la topographie de surface du diélectrique (structurée ou poreuse à l'échelle micronique), les propriétés des streamers et la conversion électrothermique. Un intérêt majeur serait que, même en présence d'eau ou de glace, la surface modifiée du diélectrique puisse favoriser la propagation des streamers et contribuer ainsi à un dégivrage efficace.

Dans ce projet, nous sommes responsables de la tâche portant sur le développement de surfaces et de matériaux. Une partie importante de nos travaux portera sur la réalisation d'un diélectrique de nouvelle génération. Celui-ci sera en alumine obtenue par la technique d'oxydation par plasma électrolytique (Plasma Electrolytic Oxydation : PEO en anglais) bien maîtrisée dans l'équipe [40]. Ce procédé permet de former des couches d'alumine cristallisées et extrêmement dures de quelques dizaines à une centaine de micromètres d'épaisseur. Sous certaines conditions parfaitement maîtrisées par nos collègues de l'équipe, cette technique d'élaboration peut produire des surfaces hiérarchiques et une porosité importante. L'aluminium, sur lequel viendra croître la couche diélectrique, formera l'électrode encapsulée de la DBD. La seconde électrode, exposée à l'air, sera formée sur la couche d'alumine par un dépôt de film mince de type PVD. Nos travaux porteront aussi sur la structuration déterministe de la couche d'alumine et, de façon plus générale, de matériaux diélectriques. Pour cela nous mettrons en œuvre des procédés de gravure utilisant un porte-échantillons polarisable en RF et

disponible dans le réacteur ECR. A ce sujet, j'ai acquis une première expérience lors d'une étude avec l'ESA en 2010 [R3] pour laquelle j'ai gravé du Kapton. L'un des enjeux concerne la structuration de matériaux transparents dans le visible (PMMA ou quartz) afin de pouvoir notamment réaliser des mesures de PLIF (Planar Laser Induced Fluorescence) par le dessous du diélectrique et ainsi accéder facilement à l'interface (ces mesures seront réalisées au LEMTA).

Ce projet, validé par l'ANR, a démarré début 2022. Le financement d'un post-doctorant pour une période de 18 mois est prévu à l'IJL. Il sera recruté au cours de l'été.

Pour mener à bien cette feuille de route de court et moyen terme, je souhaite ardemment poursuivre et amplifier mes partenariats académiques et industriels, en continuant d'être force de propositions pour le montage et la conduite de projets de recherche. Depuis mon arrivée à Nancy, je me suis attaché à développer un réseau de collaborateurs que je compte cultiver et étendre. Ma ligne de conduite repose sur un équilibre entre les études fondamentales et leurs applications industrielles pour répondre, notamment, aux enjeux sociétaux. A l'échelle nationale, j'ai la volonté de nouer de nouvelles collaborations académiques (ex : GREMI, LASIE, MATEIS, ICB), industrielles, et de renforcer mes liens avec l'IRT M2P, le CRITT TJFU et les pôles de compétitivité dont Materalialia. Au niveau européen, j'ambitionne par exemple de monter un projet PRCI de l'ANR en partenariat avec l'Institut des Nanosciences et des Nanotechnologies d'Athènes. Mon collègue G. Kokkoris y développe des modèles de surface dans le domaine de la micro fabrication par des procédés de gravure plasma ou dépôt de type CVD. Il a récemment publié des travaux portant sur la mouillabilité de surfaces rugueuses [41], sujet en forte adéquation avec ma thématique sur les surfaces métalliques structurées, et en particulier avec les deux projets ANR que je viens de décrire. Une première étape serait de pouvoir le faire séjourner au laboratoire en tant que chercheur invité. Plus généralement, je souhaite pouvoir répondre à des AAP européens, dont les RIA (Research and Innovation Actions), dans le cadre d'Horizon Europe. Mes activités entrent pleinement dans les thématiques du cluster 4 « matériaux avancés » du pôle « numérique, industrie et espace » au sein du pilier 2 de ce programme cadre de l'UE pour la recherche et l'innovation.



### III.4 Références du projet de recherche

- [1] M. Hannemann, S. Hamann, I. Burlacov, K. Börner, H.-J. Spies, J. Röpcke, *Langmuir probe and optical diagnostics of active screen  $N_2$ - $H_2$  plasma nitriding processes with admixture of  $CH_4$* , Surface and Coatings Technology (235), 561-569, **2013** ([doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.08.025](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.08.025))
- [2] J. A. Lasek, *Investigations of the reduction of NO to  $N_2$  by reaction with Fe under fuel-rich and oxidative atmosphere*, Heat Mass Transfer (50), 933-943, **2014** ([doi.org/10.1007/s00231-014-1306-4](https://doi.org/10.1007/s00231-014-1306-4))
- [3] Z. Zhang, X. Duan, D. Jia, Y. Zhou, S. van der Zwaag, *On the formation mechanisms and properties of MAX phases: a review*, Journal of the European Ceramic Society (41), 3851-3878, **2021** ([doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.015](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.015))
- [4] M. W. Barsoum, M. Radovic, *Elastic and mechanical properties of the MAX phases*, Annual Review of Materials Research (41), 195-227, **2008** ([doi:10.1146/annurev-matsci-062910-100448](https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100448))
- [5] J. Ward, D. Bowden, E. Prestat, S. Holdsworth, D. Stewart, M. W. Barsoum, M. Preuss, P. Frankel, *Corrosion performance of  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_2AlC$  and  $Cr_2AlC$  MAX phases in simulated primary water conditions*, Corrosion Science (139), 444-453, **2018** ([doi.org/10.1016/j.corsci.2018.04.034](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.04.034))
- [6] V. D. Jovic, B. M. Jovic, S. Gupta, T. El-Raghy, M. W. Barsoum, *Corrosion behaviour of select MAX phases in NaOH, HCl and  $H_2SO_4$* , Corrosion Science (48), 4274-4282, **2006** ([doi:10.1016/j.corsci.2006.04.005](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.04.005))
- [7] C. Torres, R. Quispe, N. Z. Calderon, L. Eggert, M. Hopfeld, C. Rojas, M. K. Camargo, A. Bund, P. Schaaf, R. Grieseler, *Development of the phase composition and the properties of  $Ti_2AlC$  and  $Ti_3AlC_2$  MAX-phase thin films – A multilayer approach towards high phase purity*, Applied Surface Science (537), 147864, **2021** ([doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147864](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147864))
- [8] C. Tang, M. Klimenkov, U. Jaentsh, H. Leiste, M. Rinke, S. Ulrich, M. Steinbrück, H. J. Seifert, M. Stueber, *Synthesis and characterization of  $Ti_2AlC$  coatings by magnetron sputtering from three elemental targets and ex-situ annealing*, Surface and Coatings Technology (309), 445-455, **2017** ([doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.090](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.090))
- [9] R. Su, H. Zhang, D. J. O'Connor, L. Shi, X. Meng, H. Zhang, *Deposition and characterization of  $Ti_2AlC$  MAX phase and  $Ti_3AlC$  thin films by magnetron sputtering*, Materials Letters (179), 194-197, **2016** ([dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.086](https://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.086))
- [10] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent, *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys*, Materials Science and Engineering: A (375-377), 213-218, **2004** ([doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257](https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257))
- [11] M. Laurent-Brocq, J. P. Couzinie, *Alliages multi-composants à haute entropie. Concepts, microstructures et propriétés mécaniques*, Techniques de l'Ingénieur, ref RE269 V1, **2017**
- [12] W. H. Liu, Z. P. Lu, J. Y. He, J. H. Luan, Z. J. Wang, B. Liu, Y. Liu, M. W. Chen, C. T. Liu, *Ductile CoCrFeNiMo<sub>x</sub> high entropy alloys strengthened by hard intermetallic phases*, Acta Materialia (116), 332-342, **2016** ([doi.org/10.1016/j.actamat.2016.06.063](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.06.063))
- [13] J. Y. He, H. Wang, H. L. Huang, X. D. Xu, M. W. Chen, Y. Wu, X. J. Liu, T. G. Nieh, K. An, Z. P. Lu, *A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties*, Acta Materialia (102), 187-196, **2016** ([doi.org/10.1016/j.actamat.2015.08.076](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.08.076))
- [14] Z. Li, K. G. Pradeep, Y. Deng, D. Raabe, C. C. Tasan, *Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off*, Nature (534), 227-230, **2016** ([doi.org/10.1038/nature17981](https://doi.org/10.1038/nature17981))
- [15] C. Sha, Z. Zhou, Z. Xie, P. Munroe, *FeMnNiCoCr-based high entropy alloy coatings : effect of nitrogen additions on microstructural development, mechanical properties and tribological performance*, Applied Surface Science (507), 145101, **2020** ([doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145101](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145101))

- [16] T. Karimoto, A. Nishimoto, *Plasma-nitriding properties of CoCrFeMnNi high-entropy alloys produced by spark plasma sintering*, Metals (10), 761, 2020 ([doi.org/10.3390/met10060761](https://doi.org/10.3390/met10060761))
- [17] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, *Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review*, International Journal of Hydrogen Energy (32), 1121-1140, **2007** ([doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022))
- [18] N. Zou, Q. Li, *Compressive mechanical property of porous magnesium composites reinforced by carbon nanotubes*, Journal of Materials Science (51), 5232-5239, **2016** ([doi.org/10.1007/s10853-016-9824-8](https://doi.org/10.1007/s10853-016-9824-8))
- [19] K. Edalati, M. Novelli, S. Itano, H-W. Li, E. Akiba, Z. Horita, T. Grosdidier, *Effect of gradient-structure versus uniform nanostructure on hydrogen storage of Ti-V-Cr alloys : investigation using ultrasonic SMAT and HPT processes*, Journal of Alloys and Compounds (737), 337-346, **2018** ([doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.053](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.053))
- [20] J. Ren, H. W. Langmi, B. C. North, M. Mathe, *Review on processing of metal-organic framework (MOF) materials towards system integration for hydrogen storage*, Energy Research (39), 607-620, **2015** ([doi.org/10.1002/er.3255](https://doi.org/10.1002/er.3255))
- [21] S. Biswas, T. Ahnfeldt, N. Stock, *New flexible Al-MIL-53-X (X= -Cl, -Br, -CH<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -(OH)<sub>2</sub>) solids: syntheses, characterization, sorption, and breathing behaviour*, Inorganic Chemistry (50), 9518-9526, **2011** ([doi.org/10.1021/ic201219g](https://doi.org/10.1021/ic201219g))
- [22] J. Martin, A. Martinavicius, S. Bruyere, H. P. van Landeghem, C. Gendarme, F. Danoix, R. Danoix, A. Redjaïmia, T. Grosdidier, T. Czerwicz, *Multisacle analysis of an ODS FeAl40 intermetallic after plasma-assisted nitriding*, Journal of Alloys and Compounds (683), 418-426, **2016** ([doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.119](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.119))
- [23] M. Coulibaly, G. Chassaing, *Thermomechanical modelling of dry friction at high velocity applied to a Ti6Al4V-Ti6Al4V tribopair*, Tribology International (119), 795-808, **2018** ([doi.org/10.1016/j.triboint.2017.12.004](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.12.004))
- [24] C. E. Pinedo, S. I. Varela Larrota, A. Seiji Nishikawa, H. Dong, X.Y. Li, R. Magnabosco, A. P. Tschiptschin, *Low temperature active screen plasma nitriding of 17-4 PH stainless Steel*, Surface and Coatings Technology (308), 189-194, **2016** ([doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.096](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.096))
- [25] P. Reilhac, J. Creus, X. Feaugas, G. Michel, S. Frappart, V. Branger, *Relationship between microstructure and marine corrosion resistance of martensitic stainless steels: a multiscale approach*, Journal of Materials Engineering and Performance (28), 3785-3802, **2019** ([doi.org/10.1007/s11665-019-04121-z](https://doi.org/10.1007/s11665-019-04121-z))
- [26] F. P. Nonove, *Texturation de surface par laser femtoseconde en régimes elasto-hydrodynamique et limite*, thèse de l'Ecole centrale de Lyon, **2011**
- [27] A. Rosenkranz, C. Gachot, E. Ramos-Moore, F. Muecklich, *Laser interference patterning of steel surfaces – Influence on the frictional performance under dry and lubricated sliding conditions*, Tribology Online (11), 575-582, **2016** ([doi.org/10.2474/trol.11.575](https://doi.org/10.2474/trol.11.575))
- [28] P. Steyer, S. Valette, B. Forest, J.-P. Millet, C. Donnet, E. Audouard, *Surface modification of martensitic stainless steels by laser marking and its consequences regarding corrosion resistance*, Surface Engineering (22), 167-172, **2006** ([doi.org/10.1179/174329406X108861](https://doi.org/10.1179/174329406X108861))
- [29] S. Valette, P. Steyer, L. Richard, B. Forest, C. Donnet, E. Audouard, *Influence of femtosecond laser marking on the corrosion resistance of stainless steels*, Applied Surface Science (252), 4696-4701, 2006 ([doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.07.161](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.07.161))
- [30] R. Michaud, *Développement et caractérisation de micro réacteurs plasma à base de silicium élaborés par micro-nanotechnologies*, thèse de doctorat de l'université d'Orléans, **2019** (<https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-02425278>)
- [31] R. Michaud, V. Felix, A. Stolz, O. Aubry, P. Lefauchaux, S. Dzikowski, V. Schulz-von der Gathen, L. J. Overzet, R. Dussart, *Direct current microhollow cathode discharges on silicon devices*



- operating in argon and helium*, Plasma Sources Science and Technology (27), 025005, **2018** ([doi.org/10.1088/1361-6595/aaa870](https://doi.org/10.1088/1361-6595/aaa870))
- [32] S. Iseni, R. Michaud, P. Lefauchaux, G. B. Stretenovic, V. Schulz-von der Gathen, R. Dussart, *On the validity of neutral gas temperature by emission spectroscopy in micro-discharges close to atmospheric pressure*, Plasma Sources Science and Technology (28), 065003, **2019** ([doi.org/10.1088/1361-6595/ab1dfb](https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab1dfb))
- [33] S. Kasri, L. William, X. Aubert, G. Lombardi, A. Tallaire, J. Achard, C. Lazzaroni, G. Bauville, M. Fleury, K. Gazeli, S. Pasquiers, J. Santos Sousa, *Experimental characterization of a ns-pulsed micro-hollow cathode discharge (MHCD) array in a N<sub>2</sub>/Ar mixture*, Plasma Sources Science and Technology (28), 035003, **2019** ([doi.org/10.1088/1361-6595/ab0079](https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab0079))
- [34] H. Kabbara, S. Kasri, O. Brinza, G. Bauville, K. Gazeli, J. Santos Sousa, V. Mille, A. Tallaire, G. Lombardi, C. Lazzaroni, *A microplasma process for hexagonal boron nitride thin film synthesis*, Applied Physics Letters (116), 171902, 2020 ([doi.org/10.1063/1.5143948](https://doi.org/10.1063/1.5143948))
- [35] S. Kumar Nayak, P. Chandra Mishra, *Enhanced heat transfer from hot surface nanofluid based ultrafast cooling: an experimental investigation*, Journal of Enhanced Heat Transfer (26), 415-428, **2019** ([doi.org/10.1615/JEnhHeatTransf.2019028238](https://doi.org/10.1615/JEnhHeatTransf.2019028238))
- [36] A. R. Betz, J. Xu, H. Qiu, D. Attinger, *Do surfaces with mixed hydrophilic and hydrophobic areas enhance pool boiling?*, Applied Physics Letters (97), **2010**, ([doi.org/10.1063/1.3485057](https://doi.org/10.1063/1.3485057))
- [37] Y. Liu, C. Kolbakir, H. Hu, X. Meng, H. Hu, *An experimental study on the thermal effects of duty-cycled plasma actuation pertinent to aircraft icing mitigation*, International Journal of Heat and Mass Transfer (136), 864-876, **2019** ([doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.03.068](https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.03.068))
- [38] B. Gilbert, A. Dickenson, J. L. Walsh, M. I. Hasan, *Dominant heating mechanisms in a surface barrier discharge*, Journal of Physics D: Applied Physics (54), 175202, 2021 ([doi.org/10.1088/1361-6463/abdff4](https://doi.org/10.1088/1361-6463/abdff4))
- [39] A. Volpe, C. Gaudioso, A. Ancona, *Laser fabrication of anti-icing surfaces: a review*, Materials (13), 1-24, **2020** ([doi.org/10.3390/ma13245692](https://doi.org/10.3390/ma13245692))
- [40] J. Martin, A. Nomine, V. Ntomprougkidis, S. Migot, S. Bruyere, F. Soldera, T. Belmonte, G. Henrion, *Formation of a metastable nanostructured mullite during Plasma Electrolytic Oxidation of aluminium in “soft” regime condition*, Materials & Design (180), 107977, **2019**, ([doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107977](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107977))
- [41] V. Krokos, G. Pashos, A. N. Spyropoulos, G. Kokkoris, A. G. Papathanasiou, A. G. Boudouvis, *Optimization of Patterned Surfaces for Improved Superhydrophobicity through Cost-Effective Large-Scale Computations*, Langmuir (35), 6793-6802, **2019** ([doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00588](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00588))
- [42] H. L. Che, T. L. Christiansen, M. K. Lei, M. A. J. Somers, *Co-existence of  $\gamma'_N$  phase and  $\gamma_N$  phase in nitrated austenitic Fe-Cr-Ni alloys – II: a pragmatic modeling approach*, Acta Materialia (235), 118094, **2022** ([doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118094](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118094))

*Sapere Aude !*

Horace, Épîtres, quelques années avant et après J.C...

## CHAPITRE IV

### PRODUCTION SCIENTIFIQUE

---

|                                                  |            |
|--------------------------------------------------|------------|
| Publications dans des revues à Comité de lecture | 33         |
| Livres (dir. de publication)                     | 2          |
| Communications orales                            | 77         |
| Posters                                          | 45         |
| Conférences/séminaires invités                   | 15         |
| Rapports scientifiques                           | 11         |
| Rapports de stage et de projets d'élèves         | 35         |
| Thèses et post-doctorats                         | 11         |
| <b>TOTAL</b>                                     | <b>229</b> |

#### IV.1 PUBLICATIONS

##### IV.1.1 Publications dans des revues internationales avec comité de lecture

- P1. N. Meyer-Vernet, S. Hoang, K. Issautier, M Moncuquet and G. Marcos, « Plasma Thermal Noise: The Long Wavelength Radio Limit », *Radio Astronomy at Long Wavelengths, Geophysical Monograph* 119, 2000
- P2. G. Marcos, A. Rhallabi and P. Ranson, « A Monte-Carlo simulation method for etching of deep trenches in Si by a SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasma mixture », *J. Vac. Sci. Technol. A* (21), 87, 2003
- P3. M. A. Blauw, E. van der Drift, G. Marcos and A. Rhallabi, « Modeling of fluorine-based high-density plasma etching of anisotropic silicon trenches with oxygen sidewall passivation », *J. Appl. Phys.* **94**(11), 1, 2003
- P4. R. Dussart, M. Boufnichel, G. Marcos, P. Lefauchaux, A. Basillais, R. Benoit, T. Tillocher, X. Mellhaoui, H. Estrade-Szwarckopf and P. Ranson, « Passivation mechanisms in cryogenic SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> etching process », *J. Micromech. Microeng.* **14**, 190, 2004
- P5. G. Marcos, A. Rhallabi and P. Ranson, « Topographic and kinetic effects of the SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> rate during a cryogenic etching process of silicon », *J. Vac. Sci. Technol. B* (22), 1912, 2004
- P6. A. Rhallabi, M. Gaillard, L. Elmonser, G. Marcos, A. Talneau, F. Pommereau, P. Pagnod-Rossiaux, J. P. Landesman and N. Bouadma, « Chemically assisted ion beam etching of GaAs by argon and chlorine gases: Experimental and simulation investigations », *J. Vac. Sci. Technol. B* 23(5), 1984, 2005
- P7. G. Marcos, A. Rhallabi, P. Ranson, « Properties of deep etched trenches in silicon: Role of the angular dependence of the sputtering yield and the etched species redeposition », *Appl. Surf. Sci.* **254**, 3576, 2008
- P8. R. L. O. Basso, V. L. Pimentel, S. Weber, G. Marcos, T. Czerwicz, I. J. R. Baumvol, C. A. Figueroa, « Magnetic and structural properties of ion nitrided stainless steel », *J. Appl. Phys.* **105**, 2009
- P9. T. Czerwicz, H. He, G. Marcos, T. Thiriet, S. Weber, H. Michel, « Fundamental and innovations in plasma assisted diffusion of nitrogen and carbon in austenitic stainless steels and related alloys », *Plasma Process. Polym.* **6**, 401, 2009

- P10. T. Czerwiec, G. Marcos, T. Thiriet, Y. Guo, T. Belmonte, « Austenitic stainless steel patterning by plasma assisted diffusion treatments », *IOP Conf. Series: Mat. Sci. Eng.* **5**, 2009
- P11. G. Marcos, S. Guilet, F. Cleymand, T. Thiriet, T. Czerwiec, « Stainless steel patterning by combination of micro-patterning and driven strain produced by plasma assisted nitriding », *Surf. Coat. Technol.* **205**, 275, 2011
- P12. T. Thiriet, T. Czerwiec, D. Hertz, G. Marcos, T. Toll-Duchanoy, S. Migot, B. Brugier, M. Foucault, T. Belmonte, « Nitrogen diffusion at low temperature in fcc materials deformed by attrition peening », *Defect and Diffusion Forum* **323-325**, 471, 2012
- P13. M. Keddad, G. Marcos, T. Thiriet, T. Czerwiec, H. Michel, « Microstructural characterization of the expanded austenite formed on the plasma nitride AISI 316L steel », *Matériaux et Techniques* **101**, 204, 2013
- P14. L. Exbrayat, E. Calvié, T. Douillard, G. Marcos, C. Savall, C. Berziou, J. Creus, P. Steyer, « Role of ceria nanoparticles on the electrodeposition zinc coating's growth : Interest of a TEM-Scale investigation », *ECS Electrochemistry Letters* **3** (10), 2014
- P15. Y. Samih, M. Novelli, T. Thiriet, B. Bolle, N. Allain, J. J. Fundenberg, G. Marcos, T. Czerwiec, T. Grosdidier, « Plastic deformation to enhance plasma-assisted nitriding: On surface contamination induced by Surface Mechanical Attrition Treatment », *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* **63**, 012020, 2014
- P16. Y. Samih, G. Marcos, N. Stein, N. Allain, E. Fleury, C. Dong, T. Grosdidier, « Microstructure modifications and associated hardness and corrosion improvements in the AISI 420 martensitic stainless steel treated by high current pulsed electron beam (HCPEB) », *Surf. Coat. Technol.* **259**, 737, 2014
- P17. G. Marcos, Y. Samih, M. Novelli, T. Thiriet, B. Bolle, N. Allain, P. Bocher, T. Czerwiec, T. Grosdidier, « Plastic deformation techniques to enhance plasma-assisted nitriding: on the surface contamination induced by the Surface Mechanical Attrition Treatment (SMAT) », *Proceedings of the 28<sup>th</sup> International Conference on Surface Modification Technologies*, 235, 2015
- P18. L. Maire, L. Faure, S. Philippon, M. Novelli, G. Marcos, T. Czerwiec, T. Grosdidier, « Influence of duplex USSP/Nitriding surface treatments on the dry sliding behavior of Ti6Al4V/AISI 316L tribopairs », *Procedia Engineering* **114**, 621, 2015
- P19. O. Skiba, J. Dulcy, G. Marcos, T. Czerwiec, A. Courleux, S. Becquerelle, « Gas phase deep nitriding of 33CrMoV12-9 steel: microstructural characterization of the precipitates », *Proc. of The 23rd International Federation of Heat Treatment and Surface Engineering Congress 2016, IFHTSE 2016*, Hyatt Regency Savannah (USA), 25, 2016
- P20. M. Keddad, T. Thiriet, G. Marcos, T. Czerwiec, « Characterization of the expanded austenite developed on AISI 316 LM steel by plasma nitriding », *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.* **53**(1), 47, 2017
- P21. M. Adjemout, A. Andrieux, J. Bouyer, N. Brunetiere, G. Marcos, T. Czerwiec, « Influence of the real dimple shape on the performance of a textured mechanical seal », *Trib. International* **115**, 409, 2017
- P22. T. Czerwiec, S. Tsareva, A. Andrieux, G. A. Bortolini, P. H. Bolzan, G. Castanet, M. Gradeck, G. Marcos, « Thermal management of metallic surfaces: evaporation of sessile water droplets on polished and patterned stainless steel », *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* **258** 012003, 2017

- P23. O. Skiba, A. Redjaïmia, J. Dulcy, J. Ghanbaja, G. Marcos, N. Caldeira-Meulnotte, T. Czerwicz, « A proper assessment of TEM diffraction patterns originating from CrN nitrides in a ferritic matrix », *Materials Characterization* **144**, 671, 2018
- P24. F. Laourine, F. Cleymand, G. Marcos, S. Guilet, T. Czerwicz, « AFM measurements of the deformation kinetics of silica oxide dots deposited on a sequentially nitride stainless steel », *Key Engineering Materials* **813**, 273, 2019
- P25. T. Czerwicz, A. Andrieux, G. Marcos, H. Michel, Ph. Bauer, « Is “expanded austenite” really a solid solution? Mössbauer observation of an annealed AISI 316L nitride sample », *Journal of Alloys and Compounds* **811**, 151972, 2019
- P26. A. Pavlik, G. Marcos, M. Coulibaly, J. Vincent, T. Czerwicz, S. Philippon, « Improving the surface durability of patterned AISI 316LM steels by nitriding treatment for dry friction sliding », *Trib. International* **146**, 106232, 2020
- P27. G. Ledain, F. Laourine, S. Guilet, T. Czerwicz, G. Marcos, C. Noël, G. Henrion, C. Cardinaud, A. Girard, A. Rhallabi, « Etching of iron and iron-chromium alloys using ICP-RIE chlorine plasma », *Plasma Sources Sci. Technol.* **30**, 095022, 2021
- P28. O. Carrivain, R. Hugon, G. Marcos, C. Noël, O. Skiba, T. Czerwicz, « Inspection of contamination in nitrogen plasmas by monitoring the temporal evolution of the UV bands of NO- $\gamma$  and of the fourth positive system of N<sub>2</sub> », *J. Appl. Phys.* **130**, 173304, 2021
- P29. C. Da Silva Tusch, J. Martin, G. Marcos, T. Czerwicz, G. Henrion, « Evidence of in-depth incorporation of carbon nanotubes in alumina layers grown by plasma electrolytic oxidation », *Surf. And Coat. Technol.* **440**, 128439, 2022
- P30. T. Czerwicz, S. Tsareva, A. Andrieux, S. Bruyere, G. Marcos, “Effects of surface topography at different scales on the dispersion of the wetting data for sessile water droplets on nitride austenitic stainless steels”, *Surf. And Coat. Technol.* **441**, 128510, 2022

#### IV.1.2 Publications dans des revues nationales avec comité de lecture

- P31. G. Marcos, A. Rhallabi, P. Ranson, L. Lallement, C. Cardinaud, M. C. Peignon, « Vers une modélisation multi-échelle de la gravure du silicium dans un plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> », *La Gazette du Vide* n°19, ISSN 1638-802X, Société Française du Vide, 14, 2009
- P32. T. Czerwicz, G. Marcos, T. Thiriet, L. Monteux, H. Chavanne, « Quoi de neuf en traitement thermochimique assisté plasma? », *Traitements et Matériaux* **404**, 15, 2010
- P33. T. Czerwicz, A. Andrieux, T. Thiriet, J. Martin, S. Tsareva, G. Marcos, « Structuration de surfaces par traitements de diffusion », *Traitements et Matériaux* **442**, 24, 2016

#### IV.1.3 Livres (directeur de publication)

- P34. Interactions Plasma-Surface : Modèles, Diagnostics et Procédés. Publications MRCT. ISBN : 978-2-918701-05-7, 2011
- P35. Plasmas Froids en France et au Quebec. Un sujet d'étude transatlantique. Publications MRCT. ISBN : 978-2-918701-09-5, 2013

## IV.2 COMMUNICATIONS

### IV.2.1 Conférences invitées

- C1 T. Czerwiec, G. Marcos, T. Thiriet, Y. Guo, D. Hertz, S. Weber, T. Belmonte, H. Michel, « Research innovations and industrial applications of octogenarian processes: plasma assisted diffusion treatments », Eur. Mat. Res. Soc. (Strasbourg, June 2009). Co-auteur.
- C2 T. Czerwiec, G. Marcos, T. Thiriet, Y. Guo, T. Belmonte, « Plasma assisted diffusion treatment of austenitic stainless steels and related alloys: research innovations and industrial applications », Asian European Int. Conf. Plasma Surf. Eng., AEPSE 2009 (Busan, September 2009). Co-auteur.
- C3 T. Czerwiec, G. Marcos, T. Thiriet, Y. Guo, T. Belmonte, « Plasma and ion assisted diffusion treatments (PIADT): nitriding, carburizing and nitrocarburizing », 16<sup>th</sup> Int. Sum. School Vac. Elec. Ion Technol., VEIT 2009 (Burgos, October 2009). Co-auteur.
- C4 T. Czerwiec, G. Marcos, T. Thiriet, Y. Guo, F. Cleymand, T. Belmonte, « Stress and strain in expanded austenite produced by plasma assisted diffusion treatments: characterization, modeling and implementation for surface patterning », Int. Symp. Surf. Hard. Cor. Resist. Alloys (Cleveland, May 2010). Co-auteur.
- C5 T. Czerwiec, G. Marcos, « Plasma, electron and ion beams surface patterning of metals », 17<sup>th</sup> Int. Sum. School Vac. Elec. Ion Technol., VEIT 2011 (Burgos, September 2011). Co-présentateur.
- C6 T. Czerwiec, S. Tsareva, A. Andrieux, F. Laourine, G. Marcos, « Are plasma nitriding treatments effective in changing wettability and evaporation on austenitic stainless steel? », Keynote 20<sup>th</sup> International Conference on Plasma Surface Engineering, PSE 2020, Erfurt (Germany) 7-10 September 2020. Co-auteur.

### IV.2.2 Séminaires invités

- C7 G. Marcos, A. Rhallabi et P. Ranson, « Rôle des neutres et des ions dans la gravure du Silicium pour des tranchées profondes à fort rapport d'aspect et sous plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> », LPCM (Nantes, Mars 2001)
- C8 G. Marcos, A. Rhallabi and P. Ranson, « Study of kinetic parameters on the deep silicon etching by using a 2-D Monte Carlo simulator », laboratoire DIMES de l'Université Technologique de Delft (Delft, Juin 2002)
- C9 G. Marcos, A. Rhallabi et P. Ranson, « Simulation de la gravure profonde du silicium en plasma de SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> », sous l'invitation de ST Microelectronics (Tours, Mars 2003)
- C10 G. Marcos, « Simulation de la gravure sèche de tranchées profondes dans le silicium. », journée EEA Nantaise (Nantes, Mai 2003)
- C11 G. Marcos, « Traitements thermochimiques assistés plasmas des aciers inoxydables et des bases nickel austénitiques », Institut des Matériaux de Nantes (Nantes, Mars 2009)
- C12 G. Marcos, T. Czerwiec, T. Thiriet, Y. Guo, G. Henrion, « Traitements thermochimiques assistés plasmas sur des alliages métalliques austénitiques : mise en œuvre et propriétés. Innovations pour la microstructuration des surfaces. », laboratoire MATEIS, INSA de Lyon (Lyon, Janvier 2011)
- C13 G. Marcos, T. Thiriet, A. Andrieux, F. Cleymand, G. Lain, T. Gries, D. Hertz, T. Czerwiec, « Surface pretreatment to improve low-temperature plasma nitriding performance: Ultrasonic

shot-peening and surface texturing », Universidade Tecnológica Federal do Parana (Curitiba, September 2012)

- C14 G. Marcos, T. Thiriet, A. Andrieux, F. Cleymand, G. Lain, T. Gries, D. Hertz, T. Czerwicz, « Surface pretreatment to improve low-temperature plasma nitriding performance: Ultrasonic shot-peening and surface texturing », Universidade Tecnológica Federal de Santa Catarina (Florianopolis, October 2012)
- C15 G. Marcos, A. Andrieux, T. Czerwicz, « Traitements thermochimiques assistés plasmas sur des alliages métalliques austénitiques : mise en œuvre et propriétés. Innovations pour la microstructuration des surfaces », laboratoire LSPM, université de Villetaneuse (Villetaneuse, Mars 2014)

#### **IV.2.3 Communications orales dans des conférences internationales**

- C16 M. Boufnichel, G. Marcos and P. Ranson, « Undercut and bowing characterisation in high aspect ratio trenches of Poly-Si etched in an ICP reactor using cryogenic SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> chemistry process », 47<sup>th</sup> AVS Int. Symp. (Boston, Oct. 2000)
- C17 G. Marcos, A. Rhallabi and P. Ranson, « Modelling of a high aspect ratio silicon etch profile under SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasma mixture », 13<sup>th</sup> Int. Coll. plasma Proc. (Antibes, June 2001).
- C18 M. Boufnichel, R. Dussart, P. Lefauchaux, G. Marcos, A. Rhallabi and P. Ranson, « Main mechanisms of the silicon cryogenic method », congrès Escampig 16 (Grenoble, July 2002)
- C19 G. Marcos, A. Rhallabi, R. Dussart and P. Ranson, « Monte Carlo simulation of deep silicon trenches properties in a cryogenic etching process by a SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasma mixture », 14<sup>th</sup> Int. Col. Plasma Proc. (Antibes, June-July 2003)
- C20 R. Dussart, X. Mellhaoui, A. Basillais, P. Lefauchaux, T. Tillocher, M. Boufnichel, G. Marcos and P. Ranson, « Deep silicon etching by cryogenic process applied to via drilling », 14<sup>th</sup> Int. Col. Plasma Proc. (Antibes, June-July 2003)
- C21 A. Rhallabi, Bo Liu, G. Marcos and J. P. Landesman, « 2D InP etching simulation under high density plasma of chlorine », MRS meeting (Boston, December 2003)
- C22 A. Rhallabi, M. Gaillard, L. Elmonser, G. Marcos, A. Talneau, F. Pommereau, J. P. Landesman and N. Bouadma, « Chemically Assisted Ion Beam Etching of GaAs by Argon and Chlorine Gases: Experimental and Simulation Investigations », 51<sup>th</sup> AVS Int. Symp. (Anaheim, Nov. 2004)
- C23 G. Marcos, T. Czerwicz, H. Michel, G. Henrion, T. Belmonte, « Plasma diagnostic of multi-dipolar plasmas for the development of innovative thermochemical diffusion processes », 16<sup>th</sup> Int. Coll. Plasma Proc. (Toulouse, June 2007)
- C24 T. Czerwicz, G. Marcos, H. Michel, « Fundamental and innovations in plasma assisted diffusion of austenitic stainless steels and related alloys », 11<sup>th</sup> Int. Conf. Plasma Surf. Eng. (Garmisch-Partenkirchen, September 2008)
- C25 T. Thiriet, G. Marcos, T. Belmonte, D. Hertz, T. Czerwicz, « On the influence of mechanical treatment on nitrogen diffusion in stainless steel at low temperature », 22<sup>nd</sup> Int. Conf. Surf. Mod. Technol. (Trolhättan, September 2008)
- C26 G. Marcos, H. Chavanne, L. Monteux, F. Kosior, G. Henrion, T. Czerwicz, « Cold magnetic hollow cathodes for plasma assisted surface treatment: plasma diagnostics using optical emission spectroscopy and Langmuir probe », 17<sup>th</sup> Int. Coll. Plasma Proc. (Marseille, June 2009)

- C27 T. Thiriet, G. Marcos, D. Hertz, T. Belmonte, Y. Guo, T. Czerwec, « New developments in surface engineering by plasma assisted diffusion treatments », Eur. Cong. Exhib. Adv. Mat. Proc, EUROMAT 2009 (Glasgow, September 2009)
- C28 G. Marcos, J. F. Pierson, T. Thiriet, Y. Guo, T. Belmonte, T. Czerwec, « Surface patterning of austenitic stainless steel by low temperature plasma assisted nitriding and physical vapor deposition », Innovation in Thin Films Processing and Characterization, ITFPC 2009 (Nancy, November 2009)
- C29 G. Marcos, Y. Guo, T. Czerwec, T. Belmonte, « Characterization of duplex layer structures produced by low temperature nitrocarburizing treatment of austenitic stainless steel 316L », 37<sup>th</sup> Int. Conf. Met. Coat. Thin Films, ICMCTF 2010 (San Diego, April 2010)
- C30 G. Marcos, S. Guilet, F. Cleymand, T. Czerwec, « Stainless steel patterning by combination of micro-patterning and driven strain produced by plasma assisted nitriding », 12<sup>th</sup> Int. Conf. Plasma Surf. Eng., PSE 2010 (Garmisch-Partenkirchen, September 2010)
- C31 F. Cleymand, G. Marcos, S. Guilet, T. Czerwec, « Elastic and plastic deformation of patterned silicon oxide layer induced by plasma assisted nitriding of the austenitic stainless steel supporting substrate », Innovation in Thin Films Processing and Characterization, ITFPC 2011 (Nancy, November 2011)
- C32 G. Marcos, T. Thiriet, D. Hertz, T. Gries, T. Czerwec, « Does surface pretreatment improve low-temperature plasma nitriding performance? Ultrasonic shot-peening and surface texturing », European Conference A3TS/AWT/AIM/SVW-ASTT/VWT/ASMET/ATZK “Combined treatments to improve surface properties” (Strasbourg, March 2012)
- C33 T. Czerwec, Y. Guo, G. Marcos, H. Michel, T. Belmonte, « On the interaction of nitrogen and carbon in stainless steels during low temperature nitrocarburizing treatments », 26<sup>th</sup> International Conference on Surface Modification Technologies (Ecully-Lyon, June 2012)
- C34 L. Exbrayat, P. Steyer, C. Rebere, C. Berziou, L. Joly-Pottuz, E. Conforto, E. Tertre, P. Ayrault, G. Marcos, J. Creus, « High durability of electrodeposited Zinc/CeO<sub>2</sub> nanocomposite coatings », 26<sup>th</sup> International Conference on Surface Modification Technologies (Ecully-Lyon, June 2012)
- C35 T. Czerwec, Y. Guo, G. Marcos, T. Belmonte, « Interaction between carbon and nitrogen during plasma assisted nitrocarburizing and sequential nitriding and carburizing treatments of austenitic stainless steel », 13<sup>th</sup> Int. Conf. Plasma Surf. Eng. (Garmisch-Partenkirchen, September 2012)
- C36 G. Marcos, A. Andrieux, F. Cleymand, G. Lain, S. Guilet, T. Czerwec, « Uplift mechanisms induced by low temperature plasma assisted nitriding: role of strain on silica patterned thin film deposited on austenitic stainless steel », 11<sup>th</sup> Encontro da SBP Mat (Florianopolis, September 2012)
- C37 G. Marcos, A. Andrieux, Y. Guo, T. Czerwec, « Duplex layer structures produced by low temperature Nitrocarburizing and sequential Nitriding/Carburizing treatments of austenitic stainless steel 316L », 19<sup>th</sup> International Vacuum Conference (Paris, September 2013)
- C38 A. Andrieux, G. Marcos, H. Michel, T. Czerwec, « Surface patterning of an austenitic stainless steel by different low-temperature thermochemical plasma-assisted treatments », 19<sup>th</sup> International Vacuum Conference (Paris, September 2013)
- C39 G. Marcos, Y. Samih, B. Bolle, N. Allain-Bonasso, T. Thiriet, T. Czerwec, T. Grosdidier, « Plastic deformation techniques to enhance plasma-assisted nitriding: role of duplex treatments in characteristics of the diffusion layer in austenitic stainless steels », 28<sup>th</sup> International Conference on Surface Modification Technologies (Tempere, June 2014)



- C40 Y. Samih, T. Thiriet, G. Marcos, N. Allain, B. Bolle, D. Hertz, P. Gilles, T. Czerwicz, T. Grosdidier, « Modification of metallic surfaces by severe shot peening + nitriding duplex treatments », 6<sup>th</sup> International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation (Metz, June-July 2014)
- C41 G. Marcos, C. Heau, H. Chavanne, G. Henrion, T. Czerwicz, « Plasma characteristics of cold magnetic hollow cathodes sources », 14<sup>th</sup> Int. Conf. Plasma Surf. Eng. (Garmisch-Partenkirchen, September 2014)
- C42 A. Andrieux, G. Marcos, H. Michel, T. Czerwicz, « On the different ways to achieve surface patterning of austenitic stainless steel by plasma », 20<sup>th</sup> Int. Coll. Plasma Proc. (CIP) (Saint Etienne, June 2015)
- C43 L. Maire, L. Faure, S. Philippon, G. Marcos, T. Czerwicz, T. Grosdidier, « Influence of duplex SMAT/Nitriding surface treatments on the dry sliding behavior of Ti6Al14V/AISI 316L tribopairs », 1<sup>st</sup> Int. Conf. Structural Integrity (Funchal, September 2015)
- C44 O. Skiba, J. Dulcy, G. Marcos, A. Courleux, T. Czerwicz, « Gas phase deep nitriding of 33CrMoV12-9 steel: a microstructural characterization of the precipitates », International Federation on Heat Treatment/23<sup>th</sup> IFHTSE Congress (Savannah, April 2016)
- C45 T. Czerwicz, A. Andrieux, G. A. Bortolini, P. H. Bolzan, G. Marcos, « Evaporation of liquid sessile drops on polished and patterned metal surfaces for thermal management », 30<sup>th</sup> International Conference on Surface Modification Technologies (Milan, June 2016)
- C46 T. Czerwicz, A. Andrieux, G. Apostolico Bortolini, P.H. Bolzan, G. Marcos, « Thermal management of metallic surfaces: evaporation of liquid sessile droplets on polished and plasma patterned metal surfaces », 15<sup>th</sup> Int. Conf. on Plasma Surf. Eng. (Garmisch-Partenkirchen, September 2016)
- C47 A. Gasco Owens, L. Escalada, E. L. Dalibon, G. Marcos, T. Czerwicz, S. P. Brühl, S. N. Simison, « Resistencia a la corrosion y comportamiento tribologico de aceros inoxidables austeniticos cementados a baja temperature. Efecto de capa superficial de carburos », 16<sup>th</sup> SAM-CONAMET (Cordoba, November 2016)
- C48 T. Czerwicz, S. Tsareva, G. Castanet, O. Caballina, M. Gradeck, G. Marcos, « Thermal management of metallic surfaces: evaporation of liquid water droplets on polished and plasma nitride stainless steel », 1<sup>st</sup> International Network Meeting of the European School of Materials (Saarbrücken, April 2017)
- C49 O. Skiba, J. Dulcy, G. Marcos, J. Ghanbaja, A. Redjaïmia, S. Becquerelle, N. Caldeira-Meulnotte, T. Czerwicz, « TEM investigation of the semi-coherent precipitation in a nitride Fe-3Cr alloy », 24<sup>th</sup> IFHTSE Congress (Nice, June 2017)
- C50 S. Tsareva, G. Marcos, T. Czerwicz, « Plasma-assisted treatment as a way to modify surface wettability of AISI 316L and AISI 316 LM substrates », 31<sup>st</sup> International Conference on Surface Modification Technologies (Mons, July 2017)
- C51 T. Czerwicz, S. Tsareva, G. Marcos, G. Castanet, O. Caballina, M. Gradeck, « Evaporation of sessile water droplets and projected water droplets on polished and plasma treated austenitic stainless-steel surfaces », 31<sup>st</sup> International Conference on Surface Modification Technologies (Mons, July 2017)
- C52 G. Marcos, A. Andrieux, C. Bernage, M. P. Planche, S. Tsareva, T. Czerwicz, « Selective laser melting combined to plasma assisted nitriding for stainless steel patterning », Int. Conf. Structural Integrity (Funchal, September 2017)

- C53 T. Czerwiec, S. Tsareva, G. Marcos, G. Castanet, O. Caballina, M. Gradeck, « Evaporation of sessile water droplets and projected water droplets on plasma treated austenitic stainless-steel surfaces », Int. Conf. Structural Integrity (Funchal, September 2017)
- C54 A. Pavlik, A. Cappella, J. Vincent, M. Coulibaly, L. Faure, S. Philippon, G. Marcos, T. Czerwiec, « Etude de l'influence d'un traitement duplex sur les propriétés tribologiques d'un acier AISI 316LM », 30<sup>e</sup> Journées Internationales Francophones de Tribologie (Mines ParisTech Sophia Antipolis, May 2018)
- C55 G. Marcos, A. Pavlik, A. Cappella, M. Coulibaly, S. Philippon, T. Czerwiec, « Tribological properties of austenitic stainless steels after surface patterning and plasma-assisted nitriding process », 32<sup>nd</sup> International Conference on Surface Modification Technologies (San Sebastian, June 2018)
- C56 T. Czerwiec, G. Marcos, J. Martin, « Multiscale characterization of the nitride lightweight intermetallic FeAl40 grade 3 alloy », 32<sup>nd</sup> International Conference on Surface Modification Technologies (San Sebastian, June 2018)
- C57 A. Pavlik, A. Cappella, J. Vincent, M. Coulibaly, T. Grosdidier, G. Marcos, T. Czerwiec, S. Philippon, « Plasma-assisted duplex treatment of AISI 316LM steel : surface micro-structuration by ion beam etching following by a nitriding process. Influence of treatment parameters on tribological properties », 16<sup>th</sup> Int. Conf. Plasma Surf. Eng. (Garmisch-Partenkirchen, September 2018)
- C58 J. Martin, P. François, G. Marcos, S. Allain, T. Czerwiec, « On the uplift phenomena induced by plasma-assisted nitriding of the lightweight intermetallic FeAl40 grade 3 alloy », 16<sup>th</sup> Int. Conf. Plasma Surf. Eng. (Garmisch-Partenkirchen, September 2018)
- C59 T. Czerwiec, F. Laourine, J. Kadoc, J. Martin, A. Trigui, J. Schmitt, G. Marcos, « How to make diffusion treatments of metallic materials more scientifically attractive ? », 10<sup>th</sup> EEIGM Int. Conf. Advanced Materials Research (Moscow, April 2019)
- C60 F. Laourine, F. Cleymand, G. Marcos, S. Guilet, T. Czerwiec, « AFM measurements of the deformation kinetics of silica oxide dots deposited on a sequentially nitride stainless steel! », 33<sup>rd</sup> International Conference on Surface Modification Technologies (Naples, June 2019)
- C61 T. Czerwiec, F. Laourine, J. Kadoc, J. Martin, A. Trigui, G. Marcos, « Some attractive new scientific topics in thermochemical surface engineering », 33<sup>rd</sup> International Conference on Surface Modification Technologies (Naples, June 2019)
- C62 G. Marcos, A. Pavlik, J. Vincent, M. Coulibaly, J. Martin, S. Philippon, T. Czerwiec, « Plasma-assisted patterning on metal surfaces for tribological applications », Plasma Thin Film International Union Meeting, Plathinium 2019 (Antibes, September 2019)
- C63 F. Laourine, G. Ledain, M. Rhallabi, G. Marcos, S. Guillet, T. Czerwiec, « A coupled approach including modeling, plasma diagnostic and etching rates measurements of Fe-Cr alloys by chlorine plasmas for the development of steel patterning », 17<sup>th</sup> Int. Conf. Plasma Surf. Eng. 2020, (Erfurt, Germany, September 2020)
- C64 T. Czerwiec, S. Tsareva, A. Andrieux, F. Laourine, G. Marcos, « Are plasma nitriding treatments effective in changing wettability and evaporation on austenitic stainless steel? », Keynote 17<sup>th</sup> Int. Conf. Plasma Surf. Eng. 2020, (Erfurt, Germany, September 2020)
- C65 T. Czerwiec, S. Tsareva, A. Andrieux, F. Laourine, G. Marcos, « Wetting and evaporation on metallic surfaces modified by plasma-based technologies », 7<sup>th</sup> "Plasma Science & Entrepreneurship Workshop (Bochum, Germany, November 2020, virtual conference)
- C66 J. Martin, K. Akoda, G. Ezo, G. Marcos, T. Czerwiec, G. Henrion, « Development of innovative duplex coatings involving cold-spray and micro-arcs oxidation processes », Surfaces, Interfaces

and Coatings Technologies International Conference 2021 (Paris, April 2021, virtual conference)

- C67 F. Laourine, L. Colin, G. Marcos, D. Veys-Renaux, T. Czerwicz, « Why are nitrocarburizing treatments more resistant to corrosion than nitriding treatments for austenitic and martensitic stainless steels? », 1<sup>st</sup> EEIGM International online Conference on Materials Science and Engineering (virtual conference, April 2021)
- C68 G. Marcos, O. Carrivain, C. Noël, R. Hugon, O. Skiba, T. Czerwicz, « Active Screen Plasma Nitriding: plasma diagnostics and experiments in a laboratory reactor and an industrial one », Plasma Thin Film International Union Meeting, Plathinium 2021 (virtual conference, September 2021)
- C69 G. Marcos, F. Laourine, S. Guilet, A. Rhallabi, G. Le Dain, C. Cardinaud, V. Gâté, D. Turover, T. Czerwicz, « Stainless steels patterning by selective etching in ICP chlorine-based plasmas », Junior EUROMAT (Coimbra, Portugal, July 2022)
- C70 C. Da Silva Tousch, J. Martin, T. Czerwicz, G. Marcos, G. Henrion, « Incorporation of carbon nanotubes in alumina layers grown by plasma electrolytic oxidation », Junior EUROMAT (Coimbra, Portugal, July 2022)
- C71 A. Maizeray, J. Martin, G. Marcos, M-P. Planche, H. Liao, G. Henrion, T. Czerwicz, « Development of duplex coatings combining cold spray of metal with ceramic and Plasma Electrolytic Oxidation », Junior EUROMAT (Coimbra, Portugal, July 2022)
- C72 G. Marcos, O. Carrivain, R. Hugon, C. Noël, O. Skiba, T. Czerwicz, « Effects of surface reactions on the gas phase composition in plasma nitriding process by active screen », Keynote 18<sup>th</sup> Int. Conf. Plasma Surf. Eng. 2020, (Erfurt, Germany, September 2022)
- C73 A. Garcia-Wong, G. Marcos, G. Castanet, O. Caballina, F. Lemoine, J.F. Pierson, T. Czerwicz, « Applications of TiAlN coatings in thermal management », 18<sup>th</sup> Int. Conf. Plasma Surf. Eng. 2020, (Erfurt, Germany, September 2022)

#### **IV.2.4 Communications par affiches dans des conférences internationales**

- C74 G. Marcos, A. Rhallabi and P. Ranson, « New simulation method for profile feature evolution of high aspect ratio trenches in Si under SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasma mixture », au 15<sup>th</sup> Int. Symp. Plasma Chem. (Orleans, July 2001).
- C75 G. Marcos, A. Rhallabi and P. Ranson, « Simulations of high aspect ratio trench profiles in silicon under a SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasma chemistry by a 2D surface model based on Monte Carlo techniques », 48<sup>th</sup> AVS Int. Symp. (San-Francisco, Oct.-Nov. 2001)
- C76 G. Marcos, A. Rhallabi and P. Ranson, « Role of the angular dependence of sputtering yield on the etched trench profiles », Escampig 16 (Grenoble, July 2002)
- C77 A. Rhallabi, P. Bakowski, G. Marcos and L. Elmonser, « Standard simulation framework for dry etching and plasma deposition processes », congrès Escampig 16 (Grenoble, July 2002)
- C78 G. Marcos, A. Rhallabi and P. Ranson, « Simulations of topography defects development (undercut and bowing) for deep Silicon etching under a SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasma chemistry », 49<sup>th</sup> AVS Int. Symp. (Denver, Nov. 2002)
- C79 G. Marcos, A. Rhallabi and P. Ranson, « Main defects occurring in a cryogenic and deep silicon etching under a SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasma mixture studied by a Monte Carlo simulator », 16<sup>th</sup> Int. Symp. Plasma Chem. (Taormina, June 2003)

- C80 X. Mellhaoui, R. Dussart, A. Basillais, P. Legaucheux, M. Bufnichel, G. Marcos and P. Ranson, « Passivation layer in a deep Si plasma etching cryogenic process », 14<sup>th</sup> Int. Col. Plasma Proc. (Antibes, June-July 2003)
- C81 G. Marcos, A. Rhallabi and P. Ranson, « Study of high aspect ratio etching in silicon by a mixture of SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> using a 2-D model based on a Monte Carlo approach », MRS meeting (Boston, December 2003)
- C82 G. Marcos, L. Elmonser, A. Rhallabi and J. P. Landesman, « GaAs etching under a Cl<sub>2</sub>-Ar CAIBE process: compared results of simulated profiles obtained by a kinetic model and a Monte Carlo method », IVC 16 (Venise, June 2004)
- C83 L. Elmonser, G. Marcos, A. Rhallabi, J. P. Landesman, M. Gaillard, A. Talneau, F. Pommereau, Ph. Pagnord-Rossiaux and N. Bouadma, « Study of a CAIBE etching process on a GaAs substrate submitted to a Argon and Chlorine gases: Two 2D simulation approaches », 15<sup>th</sup> Int. Col. Plasma Proc. (Grenoble, June 2005)
- C84 G. Marcos, T. Czerwicz, H. Michel, G. Henrion, T. Belmonte, « Development of innovative thermochemical diffusion processes », Innovation in Thin Films Processing and Characterization, ITFPC 2007 (Nancy, November 2007)
- C85 G. Marcos, T. Czerwicz, H. Michel, G. Henrion, T. Belmonte, « Study of multi-dipolar plasmas equipment used for innovative thermochemical diffusion processes: plasma diagnostics », 11<sup>th</sup> Int. Conf. Plasma Surf. Eng., PSE 2008 (Garmisch-Partenkirchen, September 2008)
- C86 T. Thiriet, G. Marcos, P. Boulet, T. Czerwicz, « X-ray diffraction investigations on the anisotropic dependence of the strain on the stress in expanded austenite produced by plasma assisted nitriding », Eur. Mat. Res. Soc. (Strasbourg, June 2009)
- C87 T. Thiriet, G. Marcos, Y. Guo, T. Belmonte, T. Czerwicz, « Austenitic stainless-steel patterning by plasma assisted diffusion treatments », 17<sup>th</sup> Int. Coll. Plasma Proc. (Marseille, June 2009)
- C88 Y. Guo, G. Marcos, T. Belmonte, T. Czerwicz, « Plasma diagnostic of multi-dipolar plasmas by optical emission spectroscopy and Langmuir probe », 17<sup>th</sup> Int. Coll. Plasma Proc. (Marseille, June 2009)
- C89 Y. Guo, G. Marcos, T. Belmonte, T. Czerwicz, « Combination of low temperature plasma assisted carburizing and nitriding treatments of austenitic stainless steel 316 L », Innovation in Thin Films Processing and Characterization, ITFPC 2009 (Nancy, November 2009)
- C90 Y. Guo, G. Marcos, T. Czerwicz, T. Belmonte, « On the combination of plasma assisted nitriding and plasma assisted carburizing treatments of austenitic stainless steel », 12<sup>th</sup> Int. Conf. Plasma Surf. Eng., PSE 2010 (Garmisch-Partenkirchen, September 2010)
- C91 L. Sarakha, A. Bousquet, J. Cellier, T. Sauvage, E. Tomasella, P. Boutinaud, G. Marcos, J. Jourdan, « Caractérisation de l'interface film/substrat de couches minces de CaTiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup> déposées par pulvérisation », IBAF (Namur, Novembre 2010)
- C92 G. Marcos, S. Guilet, F. Cleymand, T. Thiriet, T. Czerwicz, « Stainless steel plasma assisted nitriding through a silicon oxide layer patterned by lift-off photolithography », 18<sup>th</sup> Int. Coll. Plasma Proc. (CIP) (Nantes, June 2011)
- C93 L. Sarakha, A. Bousquet, J. Cellier, E. Tomasella, T. Sauvage, G. Marcos, J. Jourdan, « Characterization of film/substrate interface of CaTiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> film deposited on silicon by sputtering », Innovation in Thin Films Processing and Characterization, ITFPC 2011 (Nancy, November 2011)

- C94 M. Freisleben, G. Marcos, C. A. Figueroa, I. J. R. Baumvol, T. Czerwicz, T. Belmonte, « Nitriding of alumina by an atmospheric pressure microwave Ar-N<sub>2</sub> plasma », 11<sup>th</sup> Encontro da SBP Mat (Florianopolis, September 2012)
- C95 A. Andrieux, B. Borges Ramos, G. Marcos, T. Czerwicz, « Comparison of surface patterning realized with and without ion bombardment on steels », 12<sup>th</sup> International Workshop on Plasma-Based Ion Implantation and Deposition (Poitiers, July 2013)
- C96 A. Andrieux, G. Marcos, T. Czerwicz, « Properties of patterned steel surfaces obtained by low temperature nitriding and carburizing treatments », 28<sup>th</sup> International Conference on Surface Modification Technologies (Tempere, June 2014)
- C97 M. Novelli, Y. Samih, N. Allain, B. Bolle, G. Marcos, P. Bocher, T. Czerwicz, T. Grosdidier, « Investigation of the surface contamination induced by the surface Mechanical Attrition Treatment (SMAT) », 6<sup>th</sup> International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation (Metz, June-July 2014)
- C98 B. Borges Ramos, K. C. Kleinjohann, G. Marcos, A. M. Maliska, « Influências da variação de parâmetros de controle do processo de nitretação à plasma DC nos aspectos superficiais e microestruturais do ferro ARMCO », 69<sup>th</sup> Congresso ABM Internacional (São Paulo, July 2014)
- C99 A. Andrieux, Ph. Bauer, P. Boulet, G. Marcos, T. Czerwicz, « Nitrided AISI 316L austenitic steels structure studied by <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectrometry and X-ray diffraction », 14<sup>th</sup> Int. Conf. Plasma Surf. Eng. (Garmisch-Partenkirchen, September 2014)
- C100 B. Borges Ramos, K. C. Kleinjohann, G. Marcos, A. M. Maliska, « Effect of nitriding parameters on the surface roughness in a textured Fe-Armco », 13<sup>th</sup> Encontro da SBP Mat (Joao Pessoa, September 2014)
- C101 B. Borges, K. C. Kleinjohann, A. Andrieux, A. M. Maliska, G. Marcos, « Effect of nitriding, carburizing and patterning on the wettability of AISI 316L », 13<sup>th</sup> Encontro da SBP Mat (João Pessoa, September 2014)
- C102 O. Skiba, J. Dulcy, G. Marcos, A. Courleux, S. Becquerelle, T. Czerwicz, « Gas phase deep nitriding of 32CDV13 low steel for aerospace applications », European Conference on Heat Treatment and 22<sup>th</sup> IFHTSE Congress (Venice, May 2015)
- C103 A. Andrieux, G. Marcos, J. Ghanbaja, A. Mezin, H. Michel, « Plasma-assisted nitriding of austenitic stainless steel: discussion about the nature of expanded austenite and application to surface patterning », Innovation in Thin Films Processing and Characterization, ITFPC 2015 (Nancy, November 2015)
- C104 G. Marcos, A. Andrieux, J. Ghanbaja, T. Czerwicz, « Surface nitrogen content and properties of expanded austenite in 316L steel during a low-temperature plasma nitriding », 30<sup>th</sup> International Conference on Surface Modification Technologies (Milan, June 2016)
- C105 G. Marcos, A. Andrieux, E. L. Dalibon, S. Brühl, S. Simison, J. Ghanbaja, P. Boulet, A. Redjaimia, T. Czerwicz, « Effect of the superficial layer containing carbides on the properties of low-temperature carburized austenitic stainless steel: characterization of the superficial layer », 15<sup>th</sup> Int. Conf. Plasma Surf. Eng. (Garmisch-Partenkirchen, September 2016)
- C106 G. Marcos, A. Andrieux, T. Czerwicz, « Properties evolution of surface nitrogen content of expanded austenite in 316L steel during a low-temperature plasma-assisted nitriding », 16<sup>th</sup> Int. Conf. Plasma Surf. Eng. (Garmisch-Partenkirchen, September 2018)
- C107 C. Noel, G. Marcos, A. Gasco, S. Simison, S. Brühl, T. Belmonte, T. Czerwicz, « Quantitative determination of the species produced in low pressure N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> plasmas by in-situ mass spectrometry », 16<sup>th</sup> Int. Conf. Plasma Surf. Eng. (Garmisch-Partenkirchen, September 2018)

- C108 C. Djerroud, F. Brochard, J. Moritz, J. Ledig, E. Faudot, G. Marcos, J. Martin, L. de Pouques, « Mechanisms and dynamic of unipolar arcs », 17<sup>th</sup> Int. Conf. Plasma-Facing Materials and Components for fusion Applications (Eindhoven, May 2019)
- C109 G. Le Dain, F. Laourine, A. Rhallabi, A. Girard, C. Cardinaud, T. Czerwiec, S. Guilet, D. Turover, G. Marcos, « Surface functionalization by patterning and etching of metals using chlorine plasmas », 45<sup>th</sup> Micro & Nano Engineering (Rhodes, September 2019)
- C110 C. Noel, A. Maizeray, G. Marcos, T. Czerwiec, « Ammonia production in low pressure H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> plasmas », Plasma Thin Film International Union Meeting, Plathinium 2019 (Antibes, September 2019)
- C111 F. Laourine, G. Marcos, S. Guilet, T. Czerwiec, « Patterning at micrometric scale of surfaces by plasma etching », Plasma Thin Film International Union Meeting, Plathinium 2019 (Antibes, September 2019)
- C112 T. Czerwiec, J. Kadoc, A. Trigui, G. Ezo, G. Marcos, J. Dulcy, « Elaboration of MAX phases in TiAl alloys by plasma-assisted diffusion treatments », Plasma Thin Film International Union Meeting, Plathinium 2019 (Antibes, September 2019)
- C113 A. Maizeray, J. Martin, G. Marcos, P-P. Planche, H. Liao, G. Henrion, T. Czerwiec, « Combination of cold-spray of metal with ceramic and plasma electrolytic oxidation to enhance the proportion of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the resulting layer », 18<sup>th</sup> Int. Conf. Plasma Surf. Eng. 2020, (Erfurt, Germany, September 2022)

#### IV.2.5 Communications orales dans des conférences nationales

- C114 G. Marcos, A. Rhallabi et P. Ranson, « Modélisation de la gravure du silicium par un plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> pour des tranchées profondes à fort rapport d'aspect », congrès SFP Plasma 2001 (Piriac sur Mer, Mars 2001)
- C115 T. Czerwiec, G. Marcos, H. Michel, « Innovations dans les traitements thermochimiques basses températures des aciers inoxydables et des alliages à base nickel », 36<sup>ème</sup> Congrès du Traitement Thermique et de l'Ingénierie des Surfaces, A3TS (Tours, Juin 2008)
- C116 T. Czerwiec, G. Marcos, J. Choné, H. Michel, « Perspectives des matériaux et des procédés pour les traitements thermochimiques », Conférence Bodycote-Air Liquide (Lyon, Octobre 2008)
- C117 T. Czerwiec, G. Marcos, H. Michel, « Innovations dans les traitements thermochimiques basses températures des aciers inoxydables austénitiques et des alliages à base nickel », 37<sup>e</sup> congrès du Traitement Thermique et de l'Ingénierie des Surfaces, A3TS (Marseille, Juin 2009)
- C118 G. Marcos, T. Czerwiec, S. Guilet, F. Cleymand, D. Chouteau, C. Roblin, « Structuration de la surface d'aciers inoxydables par traitements thermochimiques assistés plasmas », Matériaux 2010 (Nantes, Octobre 2010)
- C119 T. Thiriet, T. Czerwiec, D. hertz, G. Marcos, T. Duchanoy, M. Foucault, M. Caron-Charles, T. Belmonte, « Amélioration des performances d'un traitement de nitruration par un traitement mécanique de grenaillage préalable de la surface », Matériaux 2010 (Nantes, Octobre 2010)
- C120 G. Marcos, S. Guilet, T. Czerwiec, H. Michel, T. Thiriet, « La structuration de surface des aciers austénitiques par traitement thermochimique assisté plasma. Mise en œuvre, caractérisation et applications. », Conférence A3TS (Nantes, Juillet 2011)
- C121 T. Thiriet, T. Czerwiec, D. Hertz, G. Marcos, T. Toll-Duchannoy, S. Migot, B. Brugier, M. Foucault, T. Belmonte, « L'attrition mécanique de surface est-elle un traitement préalable

intéressant avant un traitement de nitruration basse température : cas des alliages base nickel 718 et des aciers inoxydables AISI 316L ? », Conférence A3TS (Nantes, Juin 2011)

C122 G. Marcos, T. Thiriet, T. Gries, D. Hertz, T. Czerwiec, « L'introduction d'un pré-traitement de surface améliore-t-elle les performances d'une nitruration assistée plasma basse température ? Cas du grenaillage ultrasons et de la texturation de surface. » Journées européennes de l'Association de Traitement Thermique et de Traitement de Surface (Strasbourg, Mars 2012)

C123 A. Andrieux, P. Bauer, P. Boulet, G. Marcos, T. Czerwiec, « Présence de martensite dans l'austénite expansée produite par nitruration à basse température d'aciers inoxydables austénitiques mise en évidence par spectroscopie Mössbauer et diffraction des rayons X », Matériaux 2014 (Montpellier, Novembre 2014)

C124 A. Andrieux, M. Adjemout, G. Marcos, J. Bouyer, N. Brunetiere, F. Villard, C. Vincent, T. Czerwiec, « Micro-structuration de surface d'acier pour améliorer les performances tribologiques de composants mécaniques en contact lubrifié. Réalisation par traitements assistés plasmas froid à partir d'une optimisation par modélisation numérique », Matériaux 2014 (Montpellier, Novembre 2014)

C125 T. Czerwiec, G. Marcos, « Approche biomimétique pour la texturation de surfaces métalliques », 3<sup>e</sup> journée scientifique de la priorité « Matériaux et vivant » de l'IJL (Nancy, Septembre 2015)

C126 T. Czerwiec, G. Marcos, O. Skiba, J. Dulcy, C. Noel, « Quatrième état de l'azote – Applications des plasmas d'azote au traitement des surfaces », Conférence de la section Ile de France de l'A3TS (L'azote : un partenaire (quasi) incontournable !) (Paris, Février 2018)

C127 A. Pavlik, A. Cappella, J. Vincent, M. Coulibaly, L. Faure, S. Philippon, G. Marcos, T. Czerwiec, « Traitement duplex d'un acier AISI 316LM : micro-structuration de la surface par gravure ionique suivie d'une nitruration assistée plasma. Influence des paramètres du traitement sur les propriétés tribologiques. », 45<sup>e</sup> Congrès annuel de l'A3TS (Bordeaux, Juin 2018)

C128 T. Czerwiec, A. Pavlik, F. Laourine, J. Martin, S. Tsareva, S. Guilet, S. Philippon, G. Marcos, « Grands défis en fabrication des surfaces métalliques texturées : durabilité et compétitivité », Matériaux 2018 (Strasbourg, Novembre 2018)

C129 G. Marcos, A. Pavlik, M. Coulibaly, J. Vincent, S. Philippon, T. Czerwiec, « Réalisation de surfaces métalliques structurées par plasma », Colloque du Réseau National de la Métallurgie « La métallurgie, quel avenir ! », (Nancy, Avril 2019)

C130 J. Martin, G. Marcos, J. Dulcy, T. Grosdider, T. Czerwiec, « Structuration de surface d'un alliage métallique léger par nitruration sélective assistée plasma », 46<sup>e</sup> Congrès annuel de l'A3TS (Lille, Juillet 2019)

C131 C. Da Silva Tousch, J. Martin, G. Marcos, G. Henrion, T. Czerwiec, « Incorporation en profondeur de nanotubes de carbone dans les couches d'alumine formées par oxydation micro-arc », 48<sup>e</sup> Congrès annuel de l'A3TS (Nantes, Juin 2022)

C132 A. Maizeray, J. Martin, G. Marcos, M-P. Planche, H. Liao, G. Henrion, T. Czerwiec, « Développement de revêtements duplex combinant cold-spray de métaux et céramique avec d'oxydation micro-arc », 48<sup>e</sup> Congrès annuel de l'A3TS (Nantes, Juin 2022)

#### **IV.2.6 Communications par affiches dans des conférences nationales**

C133 G. Marcos, T. Czerwiec, H. Michel, G. Henrion, T. Belmonte, « Etudes de plasmas à base d'azote utilisés pour des traitements thermochimiques de nitruration et de nitrocarburation », 10<sup>e</sup> Congrès de la Division Plasmas de la Société Française de Physique (Paris, Mai 2008)

- C134 A. Andrieux, G. Marcos, P. Boulet, T. Czerwicz, M. Abdelmoula, J.P. Bauer, « Etude par spectrométrie Mössbauer avec  $^{57}\text{Fe}$  des propriétés magnétiques d'un acier austénitique 316L nitruré », congrès Groupe Francophone de Spectrométrie Mössbauer (Nancy, Mai 2013)
- C135 L. Exbrayat, E. Calvié, T. Douillard, J. Fontaine, G. Marcos, J. Creus, P. Steyer, « Caractérisation fine de revêtements nano-composites à base Zinc : Quid de la préparation de l'échantillon ? », 13<sup>e</sup> colloque de la Société Française des Microscopies (Nantes, Juillet 2013)
- C136 G. Marcos, C. Heau, G. Henrion, T. Czerwicz, « Etude de plasmas générés par des cathodes creuses magnétiques refroidies », Congrès de la Division Plasmas de la SFP (Nancy, Juin 2016)
- C137 G. Marcos, C. Noel, T. Belmonte, T. Czerwicz, « Quantification des espèces produites dans un plasma basse pression en mélange  $\text{N}_2\text{-H}_2$  par spectrométrie de masse », Congrès de la Division Plasmas de la SFP (Bordeaux, Juin 2018)

#### IV.2.7 Communications sans comité de lecture

- C138 G. Marcos, A. Rhallabi et P. Ranson, « Simulations de profils de gravure Si sous plasma de  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  », Ecole d'Hiver d'Autrans (Janvier 2001).
- C139 G. Marcos, A. Rhallabi et P. Ranson, « Simulation Monte Carlo des caractéristiques de gravure profonde du Silicium soumis à un plasma de  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  », Journées « Gravure » du GDR-nanoélectronique (Juillet 2002)
- C140 Rhallabi, G. Marcos et L. Elmonser, « Outils de simulation de la gravure sèche », Réseau Plasmas froids pour l'élaboration de micro et nanostructures, Sarcenas (6-7 Février 2003)
- C141 G. Marcos, A. Rhallabi et P. Ranson, « Simulation de la gravure sèche de tranchées profondes dans le silicium », réunion du RTP 27 « Nanominiaturisation » (Lille, Septembre 2003)
- C142 G. Marcos, A. Manaia and A. Cavaleiro, « Development of a new deposition equipment consisting in a conventional PVD reactor in combination with a nano-clusters beam source », réunion FOREMOST (CEA Grenoble, 24-25 Janvier 2006)
- C143 A. Manaia, G. Marcos and A. Cavaleiro, « Mechanical characterization of Introduced-Fullerenes Like Materials coatings », réunion FOREMOST (CEA Grenoble, 24-25 Janvier 2006)
- C144 A. Cavaleiro, A. Manaia and G. Marcos, « Structural, chemical and thermal of Introduced-Fullerenes Like Materials coatings », réunion FOREMOST (CEA Grenoble, 24-25 Janvier 2006)

### IV.3 RAPPORTS SCIENTIFIQUES OU D'EXPERTISES

- R1 G. Marcos, T. Czerwicz : Allègement des Ressorts de Compression par nitruration assistée plasma, Rapport final Projet ANR « ARC ». *Rapport décrivant les travaux réalisés au LSGS*. Février 2009.
- R2 G. Marcos, T. Czerwicz : Etude comparative de sources plasmas pour la nitruration basse température de l'acier austénitique AISI 304L et l'acier rapide M2. *Rapport de commande n°0553-PMP. HEF-LSGS*. Juillet 2009.
- R3 G. Marcos, R. Peignier, C. Gendarme, T. Belmonte : Gravure de feuille de Kapton par Plasma ECR distribué. *Contrat de collaboration de recherche. ESA/INPL*. Octobre 2010.
- R4 G. Marcos : Projet ANR MicroGame. *Rapport d'avancement à T0+18. IJL*. Juillet 2013.
- R5 G. Marcos : Projet ANR MicroGame. *Rapport d'avancement à T0+30. IJL*. Juillet 2014.



- R6 G. Marcos : Projet ANR MicroGame. *Rapport final à T0 + 42. IJL*. Juillet 2015.
- R7 G. Marcos : Rapport d'expertise pour un projet de l'AAP Pack Ambition Recherche Région Auvergne-Rhône Alpes. Avril 2018.
- R8 G. Marcos : Projet ANR SPOT. *Rapport d'avancement à T0+18. IJL*. Juillet 2019.
- R9 G. Marcos : Rapport d'expertise pour un projet ANR de l'AAP générique 2020 (phase 2).
- R10 G. Marcos : Projet RESEM (IRT M2P) PIPERADE. *Rapport final à T0 + 12*. Janvier 2021.
- R11 G. Marcos : Projet ANR SPOT. *Rapport Scientifique Final*. Mai 2022.

#### **IV.4 RAPPORTS DE STAGES ET DE PROJETS (NIVEAU BTS à M2)**

- RS1. B. Boyer, A. Dehaupas, E. Girard : Etude de la nitruration d'un acier allié au silicium et d'un acier austénitique 316L par un procédé thermochimique de plasma de diffusion, Rapport de projet Licence Professionnelle « Transformation des métaux », Ecole des Mines de Nancy, Mars 2008
- RS2. Marlot : Carburation de fils dentaires dans le réacteur DECR, *Projet 2A Ecole des Mines de Nancy*, Mai 2008
- RS3. F. Vivet : Optimisation d'un traitement de carburation assisté plasma : élimination de la couche superficielle de carbures, *projet 3A d'initiative à la recherche, Ecole des Mines de Nancy*, Mars 2009
- RS4. T. Mathon : Développement d'un modèle 3D de surface utilisé pour l'optimisation de traitements thermochimiques assistés par plasma, *projet 3A d'initiative à la recherche, IJL/Ecole des Mines de Nancy*, Mars 2010
- RS5. T. Morel : Traitements thermochimiques assistés plasmas : mise en œuvre de fiches techniques et réalisation de procédés pour les alimenter. Micropatterning par structuration de la surface du matériau, *stage BTS « Technique Physiques pour l'Industrie et le Laboratoire » du Lycée Varoquaux, IJL/Ecole des Mines de Nancy*, Juin 2010
- RS6. T. Dietsch : Adjustment of a RF fast nitrogen source for plasma assisted nitriding process, *stage de M1, Ecole d'ingénieurs PHELMA de Grenoble (filière Science et Ingénierie des Matériaux), IJL*, Juin 2010
- RS7. C. Xu : Développement d'un modèle 3D de surface utilisé pour l'optimisation de traitements thermochimiques assistés par plasma : prise en compte des effets thermiques, *projet 3A d'initiative à la recherche, IJL/Ecole des Mines de Nancy*, Mars 2011
- RS8. C. Namir : Etude de la déformation d'un masque de silice sur un acier soumis à nitruration, *Rapport de projet Licence Professionnelle « Transformation des métaux », Ecole des Mines de Nancy*, Mars 2011
- RS9. G. Becel, R. Belchi, J-B. Dory : Les matériaux qui s'inspirent de la nature. Moyens et applications de la texturation de surface, *projet 1A Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, IJL*, Juin 2011
- RS10. J. Martens : Spectrométrie à Décharge Luminescente, *stage BTS « Technique Physiques pour l'Industrie et le Laboratoire » du Lycée Varoquaux, IJL/Ecole des Mines de Nancy*, Juin 2011
- RS11. M-A. Du-Sartz de Vigneulles : Texturation de surface de l'acier inoxydable : mesures de contraintes par Raman sur des plots de taille micrométrique, *stage de Licence Professionnelle « Transformation des métaux », Ecole des Mines de Nancy*, Juillet 2011

- RS12. S. Akhavan, S. Sananikone : Etude et analyse de la décarburation par traitement plasma, *Rapport de projet Licence Professionnelle « Transformation des métaux », Institut Jean Lamour*, Mars 2012
- RS13. G. Caberlon Lain : The influence of plasma assisted nitriding treatment on silica patterned austenitic stainless steel, *Rapport de Projet 3A Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, IJL*, Mai 2012
- RS14. N. Trossat, T. Sonnevile, E. Riveros : Les matériaux à l'échelle nanométrique. Perspectives et limitations, *projet 1A Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, IJL*, Juin 2012
- RS15. A. Azarian : Spectrométrie à Décharge Luminescente, *stage BTS « Technique Physiques pour l'Industrie et le Laboratoire » du Lycée Varoquaux, IJL/Ecole des Mines de Nancy*, Juin 2012
- RS16. A. Essalihi : La texturation de filière d'extrusion et son influence sur les conditions de frottement entre l'aluminium et l'acier, *stage de recherche M2 Physique des matériaux – parcours métallurgie*, Juillet 2012
- RS17. M. Klotz, R. Joly, T. Pourcelot : Innovations pour les systèmes mécaniques à frottements lubrifiés, *projet 1A Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, IJL*, Juin 2013
- RS18. J. Simon : Développement technique d'un Spectromètre à Décharge Luminescente pour la caractérisation chimique d'échantillons, *stage BTS « Technique Physiques pour l'Industrie et le Laboratoire » du Lycée Varoquaux, IJL/Ecole des Mines de Nancy*, Juin 2013
- RS19. B. Borges : Etude de l'influence des paramètres de nitruration texturée assistée par plasma diode pulsée, *stage de fin d'étude à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes (ENIT), IJL*, Juin 2013
- RS20. B. Maehler, Y. Pereira : Etude de faisabilité : gravure plasma. *Rapport de projet Licence Professionnelle « Transformation des métaux », Institut Jean Lamour*, Mars 2014
- RS21. Y. Julliard, V. Quenot, A. Todeschini : Les matériaux super-hydrophobes, *projet 1A Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, IJL*, Juin 2014
- RS22. C. Garre : Développement de méthodes d'analyse par la Spectrométrie à Décharge Luminescente, *stage BTS « Technique Physiques pour l'Industrie et le Laboratoire » du Lycée Varoquaux, IJL/Ecole des Mines de Nancy*, Juin 2014
- RS23. A. Heizmann, A. Henry, G. Crampon : Les MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) : comment, pourquoi, vers quoi ?, *projet 1A Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, IJL*, Juin 2015
- RS24. G. Balay, R. Bendourou, A. Canals : L'allègement de structures dans l'automobile ou l'aéronautique : quelles solutions envisagées pour l'avenir ? *projet 1A Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, IJL*, Juin 2016
- RS25. Y. Yang : Caractérisation des plasmas de nitruration par spectrométrie de Masse et Spectroscopie d'Emission Optique, *stage de 4A Polytech Orléans*, Septembre 2016
- RS26. M. Muller, M. L'Hôte, P.A. Petazzi : Le match entre les systèmes à frottement sec et à frottement lubrifié, *projet 1A Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, IJL*, Juin 2017
- RS27. R. Comte : Optimisation des traitements thermochimiques afin de remplacer un revêtement de chrome sur des aciers inoxydables martensitiques et ferritiques, *stage de Licence Professionnelle en métallurgie et transformation des métaux, Université de Lorraine*, mars-juillet 2017

- RS28. P. François : Structuration de surface de l'alliage FeAl Grade 3 par nitruration, **stage de recherche M2**, Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, IJL, Février 2018
- RS29. N. Thévenon-Lacôte : Etude comparative des comportements électrochimique et diélectrique des aciers 18FM et 316L, **stage de recherche M2**, Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, IJL, Février 2018
- RS30. T. Desaintmartin, K. Djiogang Tefouet, B. Hirschenhahn: Matériaux sol-gel : Procédés, applications, innovations, *projet 1A Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux*, IJL, Juin 2018
- RS31. B. Malek : Carburation des alliages intermétalliques TiAl, **stage de recherche M2 Science pour l'ingénieur et Sciences des Matériaux – Parcours Physique Chimie des matériaux**, Septembre 2018
- RS32. J. Schmitt : Structuration de surface d'un alliage intermétallique léger (FeAl40) par nitruration sélective, **stage de recherche M2**, Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, IJL, Février 2019
- RS33. A. Maizeray : Observation et caractérisation d'un plasma de nitruration N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> pour la production d'ammoniac par spectrométrie de masse, **stage de recherche M2**, Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, IJL, Février 2019
- RS34. I.Bouhouche : Etude d'un four de nitruration ionique. Caractérisation de la couche de combinaison en fonction des paramètres de traitement », **stage de recherche M2**, Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux – IRT M2P, IJL, Février 2019
- RS35. J. Aeby, B. Astegiano, C. Bauchot : Les matériaux face aux défis du réchauffement climatique, *projet 1A Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux*, IJL, Juin 2019
- RS36. A. Hand, A. Lejeune, M. Muller, L. Millerand, L. Todeschini, J. Weisse : Nitruration des aciers inoxydables austénitiques et martensitiques par plasma ECR, *projet 4A Matériaux Métalliques Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux*, IJL, Décembre 2019
- RS37. L. Brouant, S. Collot, B. Jappelle, N. Kail : Les matériaux à la conquête de Mars, *projet 1A Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux*, IJL, Juin 2020
- RS38. F. Tenanguena Nongni : Etude d'un plasma basse pression créé par une source à écran actif, **stage de recherche M2 Science de la Fusion et des Plasmas (SFP)**, Septembre 2020
- RS39. V. Benito Olmos, Q. Nicolleau, F. Ramos Correa, V. Remy, L. Scheid, P. Scholl, A. Soria Fernandez : Amélioration de la surface des aciers inoxydables par carbonitruration ASPN, *projet 4A Matériaux Métalliques Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux*, IJL, Décembre 2020
- RS40. C. Colin, M. Delaitre, V. Frécaut, C. Gothier : L'apport des matériaux dans le contexte de crises sanitaires, *projet 1A Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux*, IJL, Juin 2021
- RS41. D. Ben Mouhoub : Caractérisation et comparaison de différents types de plasma en mélange N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, **stage de recherche M2 Science de la Fusion et des Plasmas (SFP)**, Mars – Septembre 2021
- RS42. A. Bresson, L. Branger, L. Gosselin : Les matériaux issus des mers et des océans, *projet 1A Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux*, IJL, Juin 2022
- RS43. F. Dier, A. Kueny, A. El Mallahi Charif : Utilisation de l'analyse de données pour la définition de gammes industrielles de nitruration, *projet 3A métier/Atelier de Transfert et d'Innovation (ATI) Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux*, Juin 2022

RS44. L. Cloëz : Modélisation thermique/thermomécanique du frottement quasi-statique d'une bille en alumine sur une surface duplex, *projet 5A de fin d'étude (PFE) Ecole Nationale d'Ingénieurs de Metz*, Juin 2022

# **CHAPITRE V**

## **PUBLICATIONS**

---





# Effects of surface topography at different scales on the dispersion of the wetting data for sessile water droplets on nitrided austenitic stainless steels

Thierry Czerwiec<sup>a,b,\*</sup>, Svetlana Tsareva<sup>a</sup>, Aurore Andrieux<sup>a</sup>, Stéphanie Bruyère<sup>a</sup>, Grégory Marcos<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Université de Lorraine – CNRS, Institut Jean Lamour, F-54011 Nancy (France)

<sup>b</sup> Université de Lorraine, LabEx DAMAS, F-57045 Metz, France

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Wettability  
Surface topography  
Nitriding  
Water droplets

## ABSTRACT

Plasma nitriding is used to increase the durability of steels. The wettability of nitrided surfaces is poorly studied. The ability of nitriding in modifying the wetting and evaporation of sessile droplets on austenitic stainless steel is studied. Transferred plasma for nitriding provides independent substrate biasing giving the opportunity to tailor the surface before and during the nitriding treatments. It was shown that a cleaning treatment (Ar–H<sub>2</sub> plasma) produces topographical modifications of the surface by selective sputtering of the grains giving contact angles between 80 and 90°. Similar results are obtained when the nitriding treatments are carried out with a rather high bias voltage. It is explained using the skewness (Ssk) topographical roughness parameter which reveals the asymmetry of the profile. The more the Ssk is, the higher the contact angle is. During nitriding treatments, the very high internal stresses leads to the formation of spikes at the grain boundaries. Pinning of the three-phase contact line on peaks localized at grain boundaries are responsible for high contact angles. For nitriding treatments carried out with lower bias, surface contamination occurs and a discontinuous oxynitride layer is formed. The nanostructure formed by these oxides gives contact angles up to 120°.

## 1. Introduction

Wetting and evaporation of sessile droplets on a solid surface is interesting both from the fundamental and from the industrial point of view [1–3]. Evaporation on engineered surfaces is now intensively studied, especially on those having superhydrophobic properties [4] inducing self-cleaning, low adhesion surfaces, drag reduction for fluid flows [5], anti-icing (icephobic) [6], anti-fogging, anti-fouling, water/oil separation, fluid transport [7], biological microarrays [8], friction reduction [9], anti-corrosion [10], energy [11,12]. Improving phase change heat transfer is important to meet the rising global energy demand in a sustainable manner in various industrial applications: thermal generation of electricity, desalination, metallurgy, electronics cooling, heat exchangers and food processing [13].

Variations in geometrical parameters (contact angle and radius) over time of a droplet placed on a functionalized surface are a simple experimental way to study wetting and evaporation. Although the geometry of a sessile droplet is relatively simple, it is representative of real-

life situations (for example, metallic inks for inkjet printing, the spreading of pesticides on leaves, the spreading of blood serum, etc..) [14]. However, the understanding of wetting and evaporation of a simple droplet is non-trivial due to the full coupling with the substrate upon which the drop is deposited, the atmosphere surrounding the droplet, and the nature of the fluid [15,16]. Surface functionalization leading to contrasted physical properties, patterning, hierarchical or decoupled hierarchical structures is an active subject of research [11–13,17,18]. The durability of these functionalized surfaces is a major issue for their large-scale use [16–23].

Plasma nitriding is widely used to improve the surface properties of steels and is an attractive way to increase the durability of steel surfaces processed for wetting and evaporation performances [24]. During nitriding treatments of steels, species containing nitrogen in activated form (atomic nitrogen, excited nitrogen molecules, NH<sub>x</sub> radicals, ...) are adsorbed on the surfaces and atomic nitrogen can then be absorbed in the bulk of steels [25,26]. These stages, which are still relatively unknown, are very sensitive to the state of the extreme surface as is the

\* Corresponding author at: Institut Jean Lamour (IJL), Département CP2S, UMR 7198 CNRS, Université de Lorraine, 2 allée André Guinier, BP 50840, 54000 Nancy, France.

E-mail address: [thierry.czerwiec@univ-lorraine.fr](mailto:thierry.czerwiec@univ-lorraine.fr) (T. Czerwiec).

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128510>

Received 3 March 2022; Received in revised form 10 April 2022; Accepted 3 May 2022

Available online 10 May 2022

0257-8972/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Table 1**

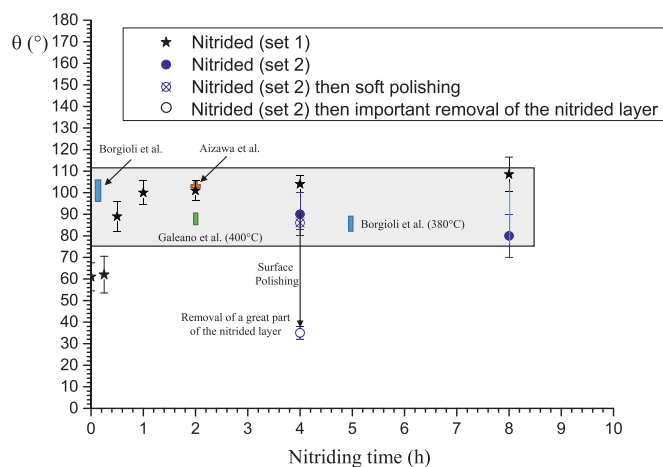
Composition of the different AISI 316 L stainless steel samples in wt%.

| Samples | Fe    | Cr   | Ni   | Mn  | Mo  | Si   | Cu  | Co  | N    | P    | C    | S    | O    |
|---------|-------|------|------|-----|-----|------|-----|-----|------|------|------|------|------|
| 1       | Comp. | 16.7 | 10.1 | 1.5 | 2.1 | 0.03 | 0.5 | 0.2 | 0.05 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | n.m. |
| 2       | Comp. | 16.2 | 9.4  | 2.6 | 2   | 0.9  | 0.7 | 0.2 | 0.10 | 0.05 | 0.02 | 0.02 | 0.3  |
| 3       | Comp. | 16.4 | 9.4  | 2.3 | 2   | 0.9  | 0.7 | 0.2 | 0.09 | 0.05 | 0.02 | 0.02 | 0.3  |
| M       | Comp. | 16.7 | 13.9 | 2.6 | 2.6 | 0.7  | 0.4 | 0.1 | 0.07 | 0.04 | 0.02 | 0.00 | 0.2  |

**Table 2**

Samples preparation, treatments parameters and data related to wetting.

| Sample preparation | Type of pre-treatment                                                                                                                      | Type of treatment                                               | Bias during the plasma treatment | Type of sample and sample name                                             | Initial contact angle $\theta_i$ (°) | Related figures | Evaporation time $t_f$ (s) |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------|----------------------------|
| Polished           | No                                                                                                                                         | No                                                              | /                                | 1 (set 1)                                                                  | 60                                   | 1               | /                          |
| Polished           | Ar-50% H <sub>2</sub> bias -100 V<br>2 Pa, 600 W for 30 min                                                                                | 90% N <sub>2</sub> -10% H <sub>2</sub><br>2 Pa, 600 W at 400 °C | -50                              | 1 (set 1)                                                                  | 62 to 108.5                          | 1               | /                          |
| Polished           | 50% Ar-50% H <sub>2</sub> bias -100 V<br>2 Pa, 600 W for 30 min                                                                            | 90% N <sub>2</sub> -10% H <sub>2</sub><br>2 Pa, 600 W at 400 °C | -50                              | 1 (set 2)<br>After nitriding followed by 2 polishing steps                 | 88 to 35                             | 1               | /                          |
| Polished           | /                                                                                                                                          | /                                                               | /                                | 2, 3, M<br>time after polishing (0,3,7,10 days)<br>polished time evolution | 42 to 63                             | 4, 11           | 556 to 860                 |
| Polished           | /                                                                                                                                          | 50% Ar-50% H <sub>2</sub><br>2 Pa, 600 W for 2 h                | -100                             | 2, 3, M<br>Several days after the treatment (sputtered 2 h)                | 82.4 to 94.1                         | 4, 11           | 519 to 684                 |
| Polished           | /                                                                                                                                          | 95% Ar-5% H <sub>2</sub><br>2 Pa, 600 W for 8 h                 | -400                             | M<br>Several days after the treatment (sputtered 8 h)                      | 74.4                                 | 4, 11           | 928                        |
| Polished           | Squares of 100 × 100 μm separated by 200 μm from each other with a depth of 0.7 μm prepared by sputtering in Ar-H <sub>2</sub> plasma [42] |                                                                 |                                  | 1 patterned                                                                | 85.8                                 | 4, 11           | 1100                       |
| Polished           | Ar-50% H <sub>2</sub> , bias -100 V 2 Pa, 600 W for 30 min                                                                                 | 90% N <sub>2</sub> -10% H <sub>2</sub> 2 Pa, 600 W at 400 °C    | Mostly -500 and -100             | 2, 3, M <b>nitrided</b>                                                    | 78.4 to 118.2                        | 4, 11           | 305 to 1164                |



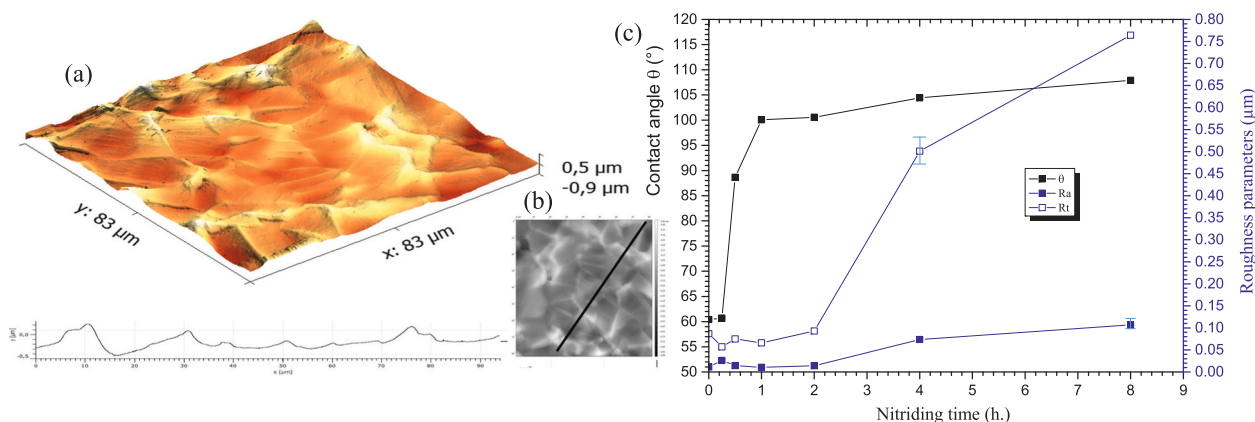
**Fig. 1.** Evolution of the contact angle (drop volume 2–3 μl) as a function of nitriding time for AISI 316 L sample 1 and for two sets of nitriding experiments at 400 °C. The sample nitrided for 4 h for set 2 was polished two times after the nitriding treatment in order to see the influence of roughness. Results from the literature are also reported. The grey rectangle summarizes the domain of contact angles for AISI 316 L samples nitrided at low temperature ( $\leq 400$  °C).

wettability. Depending on the steel, solid solution of nitrogen in steel or some nitrides (oxynitrides) can be formed after these initial stages. Before starting a plasma assisted nitriding (PAN) treatment, a plasma cleaning step is generally carried out in order to remove superficial oxide films that can be found at the steel surface, especially for stainless steels that forms passive layers. This surface activation has a great

influence on both the nitrided layers thickness and composition [27–31]. PAN treatments are mostly performed using pulsed DC discharges at moderate pressure (100–1000 Pa), for which -most of the time- the plasma reactivity is coupled to the substrate heating. In these conventional PAN treatments, it is the bias voltage that allows the adjustment of the substrate temperature, which is a crucial parameter in nitriding. However, changing the bias voltage also modifies the ion bombardment and thus the sputtering of the substrate during a PAN treatment [30,31]. More flexibility and control are provided by the so-called “transferred plasma” concept [25]. A common feature of these high density sources is the uncoupling of the plasma generation from the substrate surface. In such processes, independent substrate biasing provides a means for independent ion flux and ion energy control. Such advantages are also available during the cleaning step before a PAN treatment. A review of the different plasma processes and the different gas mixtures used during a cleaning step before PAN treatment of austenitic stainless steel can be found in [30]. Strangely, the wettability of nitrided surfaces is poorly studied in the literature [30]. The purpose of this communication is to study the ability of nitriding treatments in modifying the wetting and evaporation of sessile droplets on AISI 316 L. A careful attention is given to both the effect of the plasma cleaning step and on the role of the ion bombardment during a nitriding treatment.

We will first present a literature review on the wettability of nitrided austenitic stainless steel surfaces as well as preliminary results which motivated this study. The evolution of the geometric parameters of the drops (contact angle and radius) as a function of time for nitriding conditions in which the bias voltage has been modified will be described and commented. Observations carried out by optical and confocal microscopy as well as by SEM and by TEM will allow us to propose explanations on the differences of contact angles measured on the nitrided surfaces. In this paper, evaporation data are presented for the first on





**Fig. 2.** Left: (a) AFM 3D view of the sample nitrided for 8 h, extracted height profile (b) (c). Right: evolution of the contact angle (set 1 from Fig. 1) and of the roughness parameters as a function of nitriding time for AISI 316 L sample 1 (total height of profile  $R_t$  and arithmetic mean roughness  $R_a$ ).

nitrided austenitic stainless steel. These data will be discussed using existing theories. It will be also shown that these theories explain well most of the data presented in this paper. This is connected to the topography at the micrometric scale and the pinning of the three-phase contact line on peaks localized at grain boundaries. However, these theories fails to explain some of our experimental data obtained on nitrided samples on which a layer of nanometric oxynitrides particles is present. It will be also shown that the presence of these particles can be modified by ion bombardment.

## 2. Experimental

The samples used in this communication are tempered AISI 316 L stainless steel cylinders rod (20 mm of diameter, thickness of less than 5 mm) with different composition (Table 1). The sample are prepared by mechanical polishing until mirror-like surface state (SiC emery paper to 4000 grit (5 μm) followed by polishing with 3 μm et 1 μm diamond paste), cleaned with ethanol, distilled water and dried by compressed air. A multi-dipolar electron cyclotron resonance system (MDECR) was used for the nitriding experiments. A more complete description of the reactor can be found in [32,33].

Hydrogen is provided by an hydrogen gas generator (NM-H2 500 from F-DGSI). The experimental conditions are described in Table 2. Before the nitriding treatment, an in-situ cleaning pre-treatment, intended to remove the native oxide layer, was performed in 50% Ar-50% H<sub>2</sub> at a pressure of 2 Pa for 30 min, with an incident microwave power of 600 W and a bias voltage of – 100 V. The plasma was maintained in between this first step and the nitriding step to reach the treatment temperature. Additional heating of the substrate is provided by an heating system integrated to the substrate holder. The temperature of the samples was measured with a thermocouple embedded in a substrate.

The analysis of the drop traces on the samples was performed by optical microscopy. Contact angle measurements were performed with a Digidrop equipment at room temperature (22–23 °C) with a air humidity of 50%. Drops of bidistilled water (conductivity 55 μΩ.m<sup>-1</sup>) were deposited with minimal influence of external forces and the process was recorded until the drop was fully evaporated, with 1 picture taken per second. The droplet volume was 1 μl unless specified in the text and each measure was repeated 5 times. Before measurements, the samples were cleaned using ethanol, acetone and distilled water, and dried.

Profiles of the treated surfaces were measured using a white light interferometer (smartWLI extended GBS-Ilmenau GmbH) with a × 50 magnification (lateral resolution 0.66 μm). Data analysis were performed using the Mountains Map© software. For the preliminary results presented in part 3, a simple procedure based on profile analysis was applied. A more robust procedure was applied to the other

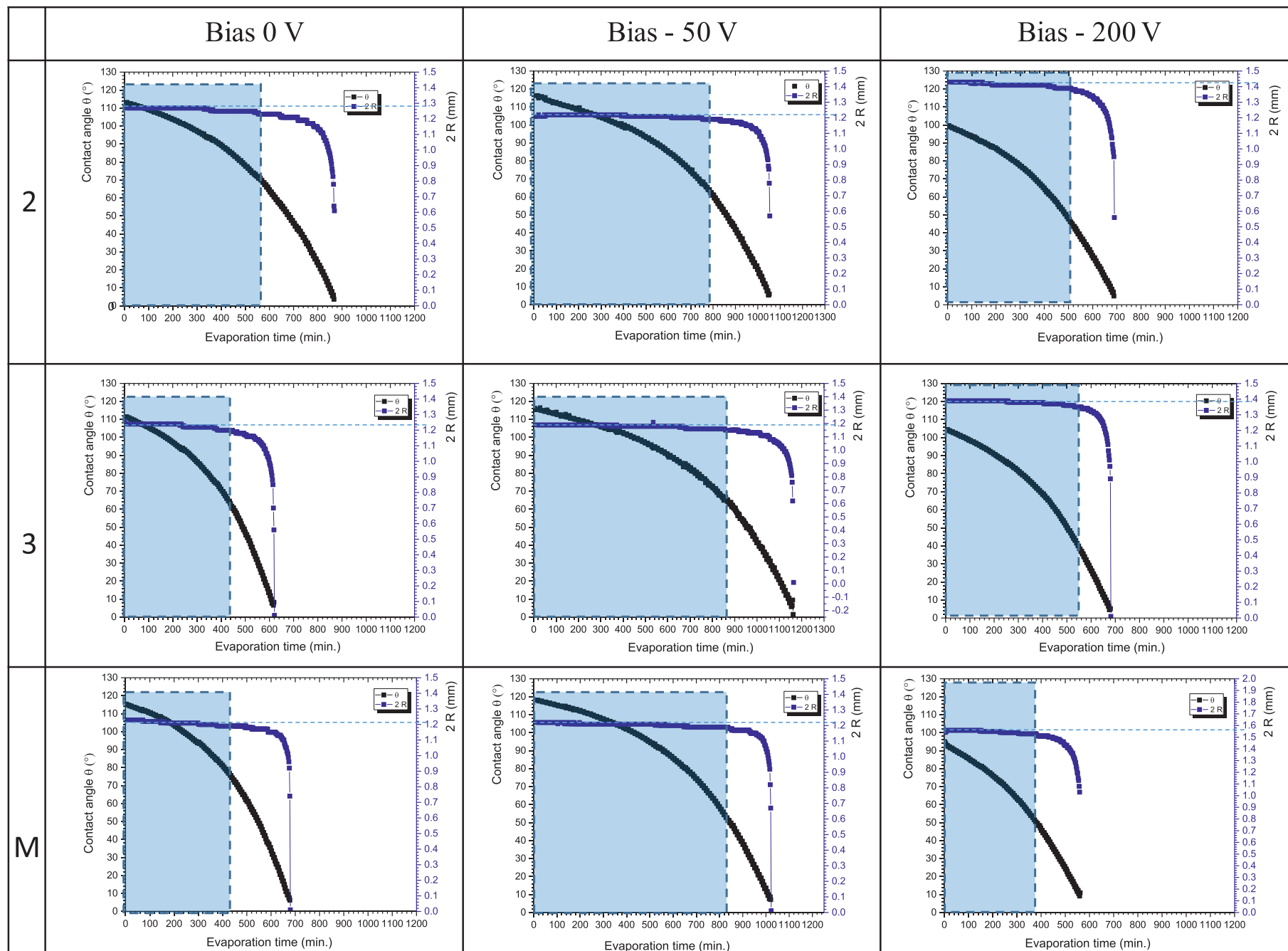
measurements. The procedure used meets the ISO 25178 standard for which we have applied a robust Gaussian filter to separate undulation and roughness profiles. The sampling area was 155\*215 μm<sup>2</sup> and the measurements were repeated 2 times.

The analysis of the microstructure of the nitrided samples was performed by scanning electron microscopy (SEM, EI Quanta-FEG-650 - EDS QUANTAX Bruker) and optical microscopy. Local surface topography of samples was studied by using an AFM equipment from CSInstruments (model Nano Observer) in the contact mode.

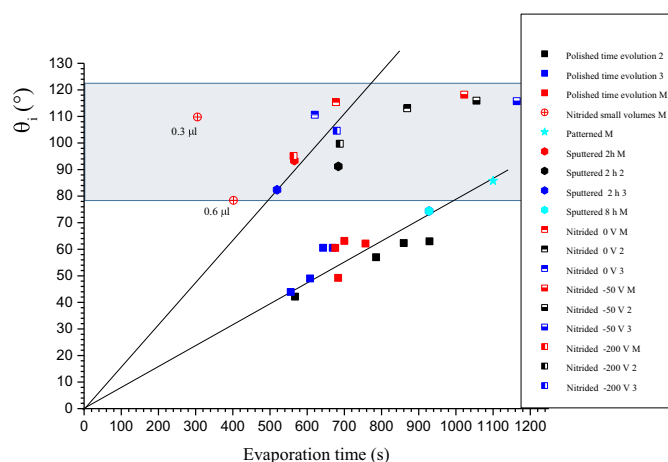
Cross-section foils were prepared using a scanning electron microscope (Helios Nanolab 600i) associated with a source of focused ions (FIB). Two platinum layers were deposited to protect the surface of the sample during the preparation phase. A JEOL ARM 200F microscope equipped with a cold field emission gun, a high resolution lens as well as a EDS detector (energy dispersive X-ray spectroscopy) JEOL Centurio was used for TEM measurements. This microscope operating at 200 kV notably allowed observation in high TEM mode resolution (HRTEM - with a parallel electron beam and point-to-point resolution: 0.19 nm) of nanostructures present in FIB foils. The scanning mode (STEM - the electron beam is convergent and a spatial resolution of 0.08 nm) coupled to the EDS detector was used to recording of elementary maps. The so-called (high angle annular dark field) detector collects the electrons scattered in an almost inelastic way located farthest from the optical axis of the microscope. Theses STEM-HAADF images are sensitive to elementary composition.

## 3. Background on wetting of nitrided surfaces and preliminary experiments

A recent very good review was done by Borgioli on the wetting of nitrided stainless steel by water [30]. There are very few publications and the changes of wetting behavior were investigated mainly for biocompatibility. We will limit our interest to the papers related to AISI 316 L, except for references [31,34] in which AISI 202 was used. The obtained results are not indicating a clear tendency for the nitrided surfaces. For some researchers, the contact angle (CA) of water drops on nitrided specimens is reported to decrease [35–39] or to increase [30,31,34,39–41], in comparison with that for untreated samples. For Lin et al. [35] the CA is found to decrease with the nitriding treatment time (from 40 to 80 min. at 450 °C). Buhagiar et al. [36] reported very low CAs (40 to 50°). Galeano-Osorio et al. [37] have observed an increase for the CAs as the nitriding temperature is increased from 380 to 420 °C for treatments of 2 h (the contact angle for the samples nitrided at 420 °C became comparable to that of the untreated ones 94.5°, drop volume of 2.5 μl). Braz et al. [38] measured a CA of 72° (drop volume of 20 μl) for a sample nitrided 1 h at 450 °C as compared to a CA of 100° for the untreated sample. One common point to these research is the high



**Fig. 3.** Evolution of the contact angle ( $\theta$ ) and drop width ( $2R$ ) as a function of time for drops of  $1 \mu\text{l}$  for sample 2, 3 and M nitrided for 2 h at  $400^\circ\text{C}$  with different bias (0, -50 and -200 V). The blue rectangles show the duration of the quasi-constant contact radius regime.



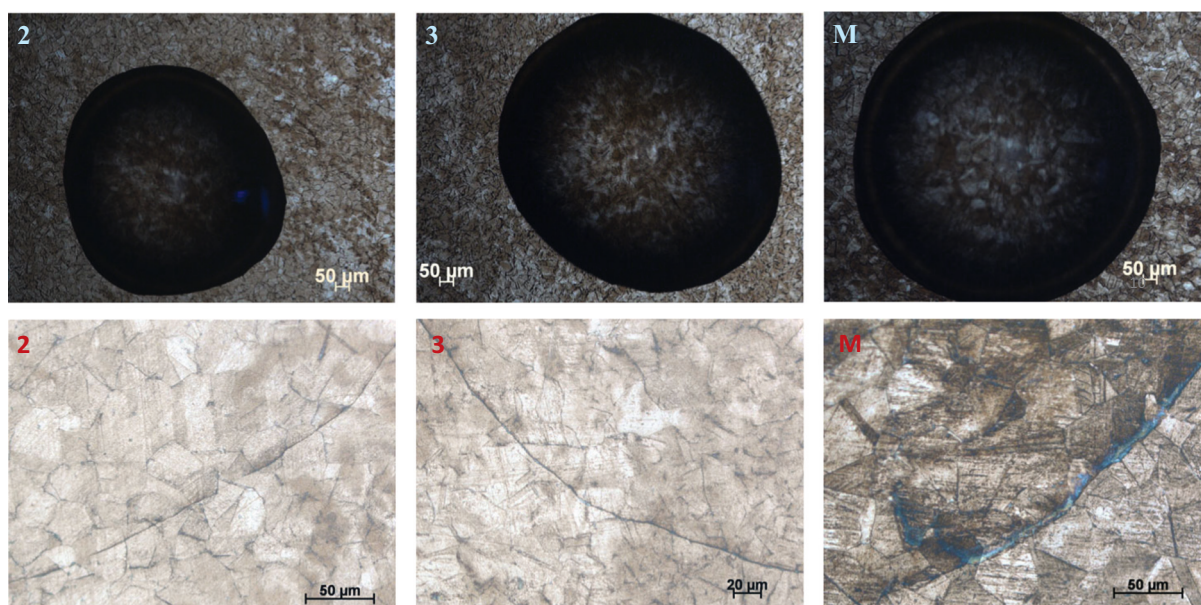
**Fig. 4.** Evolution of the initial apparent CA ( $\theta_i$ ) as a function of the evaporation time  $t_e$  for different AISI 316 L samples. The drop volume is 1  $\mu\text{l}$  otherwise indicated. The blue rectangle shows the CA domain for nitrided samples. The lines are drawn to guide the eyes.

CA of the non-treated material (80 to 100°). The results reported by Martinesi et al. [39] on samples nitrided at 400 °C for 5 h are very interesting because they show that the CA of a nitrided specimen compared to the one of an untreated sample can increase or decrease depending on the way it is cleaned before the measurements. For samples (untreated and nitrided) that was sonicated in acetone for 5 min. and dried in air, the contact angle increases from 73° to 82°, whereas for the set of samples subjected to a sterilization procedure and incubated with acetic acid, the CA passes from 73° to 71° (drop volume of 3  $\mu\text{l}$ ). Previous experiments [42] have shown that the initial CA measured immediately after sample 2 was polished was 45° and reach 60° after 10 days of air exposure (drop volume of 1  $\mu\text{l}$ ). Kim et al. [43] have also reported a spectacular change in surface wettability for polished and aged AISI STS 304 sample (from 40° to 100° after 40 days of air exposure for a drop volume of 5  $\mu\text{l}$ ). If this ageing effect has been known for quite a long time for plasmas treatments with Ar or O<sub>2</sub> [44], it is only very recently that it is taken into account during surface texturing by laser ablation [45]. A proposed explanation is the chemical adsorption of

airborne organic compounds via the esterification between the carboxyl in the airborne organic compounds and the hydroxyl on the surface [45]. In this study, the effect of temperature is shown to be important. At moderate temperatures (<200 °C) airborne organic compounds adsorption is enhanced, which promotes the superhydrophobic character of the patterned surface. At higher temperatures (>200 °C) airborne organic compounds decrease and the patterned surface becomes hydrophilic. It must be noted that this ageing effect was not observed on the nitrided samples.

Borgioli et al. [31,34,39,40] have conducted interesting experiments on the wettability of nitrided AISI 316 L samples that underline the effects of bias of the samples being processed. Whatever the experimental conditions, the CA of the nitrided surfaces is always greater (78° to 98°) than that of the polished non-nitrided surface (70°–72° for a drop volume of 0.5  $\mu\text{l}$ ). For all samples, the CA is also found to decrease as the drop volume is higher (from 0.5  $\mu\text{l}$  to 3  $\mu\text{l}$ ) [40]. In their latest experiments [31,34], they carried out short nitriding treatments (8 to 10 min.) with different bias. These short treatments give larger CAs (94° to 104° for a drop volume of 0.5  $\mu\text{l}$ ) than those obtained for long treatments (84° to 88° to 380 °C). This result remains unexplained. As discussed in the introduction, changing the bias voltage modify the ion bombardment giving different roughness to the treated surfaces. The higher the roughness of the nitrided surfaces are the higher the CAs are [31,34,40]. Such an explanation can be also applied to the results gained by Aizawa et al. [41] in a transferred plasma with –500 V of bias applied to a AISI 316 sample nitrided at 400 °C for 2 h. The CAs are 40° for the untreated sample and 104° for the nitrided one.

Fig. 1 presents our preliminary results obtained for the wetting properties of AISI 316 L samples 1 (Table 2) nitrided at 400 °C for different times. Some results reported from the literature and discussed before are also shown in this figure. It appears that the CA is always higher for all the nitrided samples as compared to a polished sample. However, large discrepancies are observed between our two sets of experiments. Our values for experimental set 1 are high (88° to 107°) and comparable to those reported by Borgioli et al. for short treatment times. However, our values for a short treatment time is comparable to the one of the untreated polished sample (60–62°). Starting from the same idea as Borgioli et al. we suspect the roughness of the nitrided sample to be responsible of the wetting properties. Left part of Fig. 2 shows that a honeycomb like structure exists at the surface of nitrided samples.



**Fig. 5.** Droplet morphology on nitrided surfaces of samples 2, 3 and M. Top view: optical microscopy observation of water droplets. Bottom view: optical images of the traces remaining after the evaporation of water droplets.



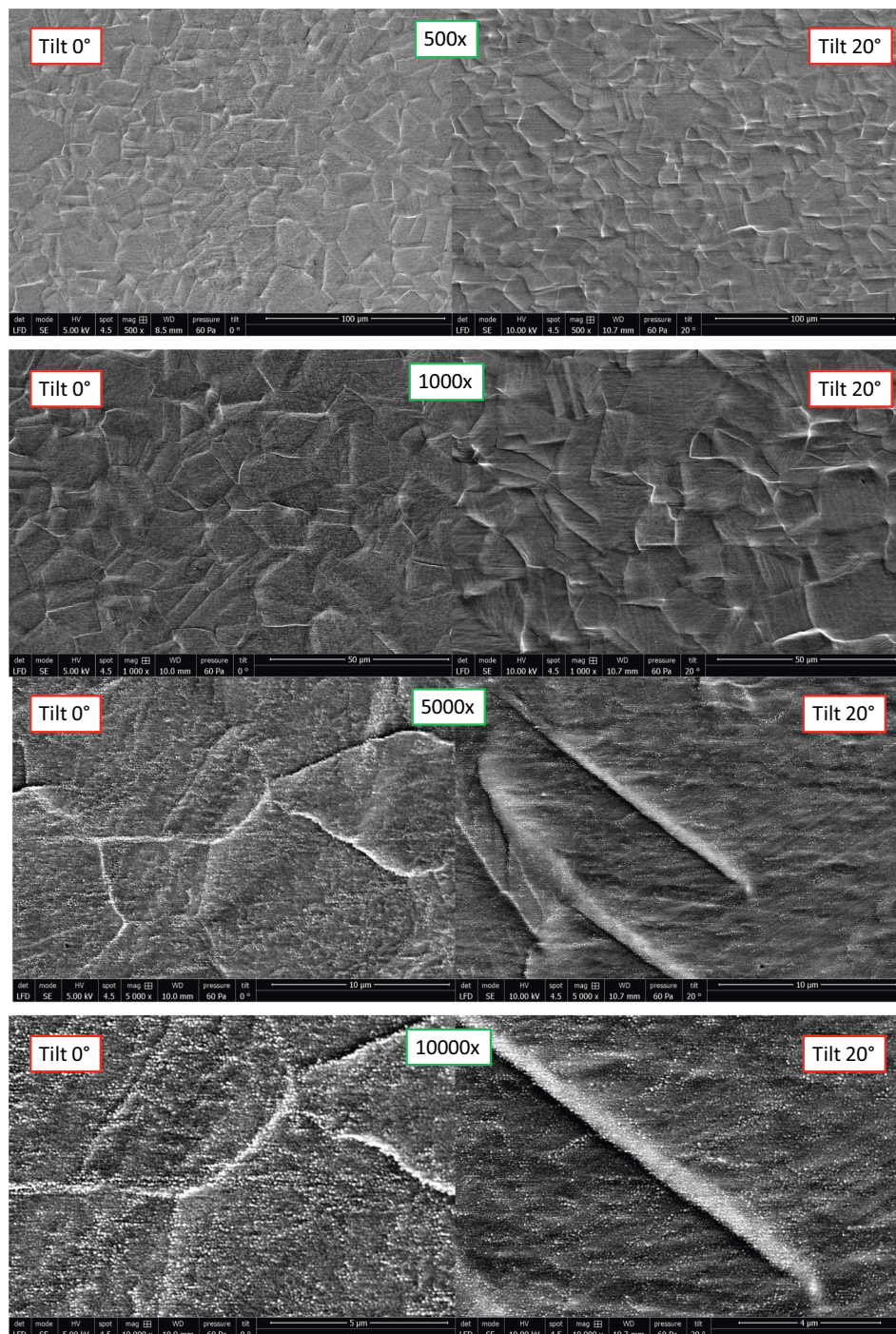


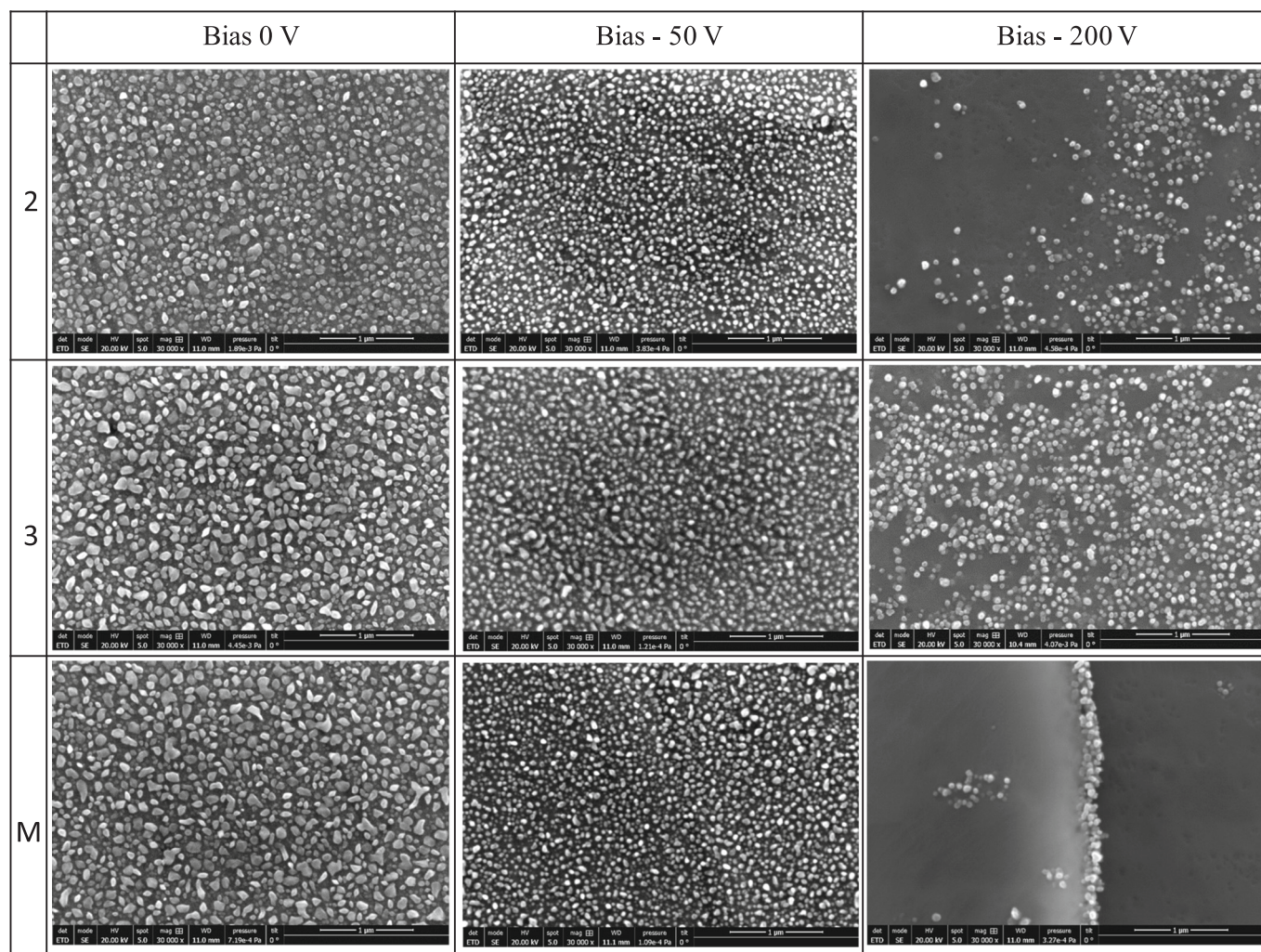
Fig. 6. SEM images of sample M nitrided for 2 h at 400 °C with a bias of -50 V observed at different magnifications with a tilt of 20° or without tilt.

However, there is no clear relation between roughness and contact angle as it can be seen from the right part of Fig. 2. Two polishing steps have been performed on the sample nitrided 4 h from set 2 with an initial CA of 88°. After a soft polishing intended to remove the relief induced by the nitriding treatment the CA was a little bit lower (86°). After the final polishing step, almost the 7 µm of total thickness of the nitrided layer was removed and the CA measured immediately after the polishing was 35°. In these preliminary experiments, it was not possible to finely control the surface topography by successive polishing of the nitrided surface.

For the partial wetting case, the spreading and evaporation kinetics are greatly influenced by the existence of CA hysteresis [46]. In addition

to the sessile CA it exists dynamic CAs (i.e., the advancing and receding CAs). The dynamic CAs can be determined using two methods: the tilting plate and volume changing methods. In the first method, the drop is deposited on a plate, which is tilted to a critical angle known as the sliding angle for which the drop moves. The advancing and receding CAs are then measured as the angles on the downhill and uphill sides respectively. In the volume changing method, the advancing CA is measured as the maximum CA achieved by the drop as liquid is added prior to the outward movement of the drop. The receding CA is measured by withdrawing liquid from the drop to a point at which the drop begins to recede [46]. The difference between the advancing and receding CAs is known as contact hysteresis [46]. In our case it was not





**Fig. 7.** SEM images at the same magnification of the surface of the three samples nitrided for 2 h at 400 °C with bias of 0, –50 and –200 V. For the –200 V bias, the presented results are for places where the particles are more numerous.

possible to measure the dynamic CAs due to the extremely strong pinning characteristics of our samples. It was even possible to reverse the sample with the droplets without any change in the droplets state.

During the evaporation of sessile drop in the partial wetting case with contact hysteresis, four possible evaporation steps are generally observed [47–49]. First an initial step or propagation step during this short initial spreading period ( $<1$  min.), the CA and the radius  $R$  change simultaneously to reach the initial considered values for the next step; stage I: the CA angle  $\theta$  decreases while the radius  $R$  of the drop remains constant. This step is known as the constant contact radius evaporation mode (CCR). In this configuration, the triple line remains pinned (pinning mode). According to Brutin and Starov [14], the stable CAs at the beginning and at the end of stage I are respectively the advancing and the receding CAs; stage II: the CA remains constant while the radius  $R$  of the drop decreases. This step is known as the constant CA evaporation mode (CCA). In this configuration, the triple line moves (depinning mode), stage III: the contact angle  $\theta$  and the radius  $R$  of the drop decrease until the droplet completely disappears (mixed regime). The main characteristic of partial wetting is the contact angle hysteresis, which results in the occurrence of stage II, when the drop edge is pinned.

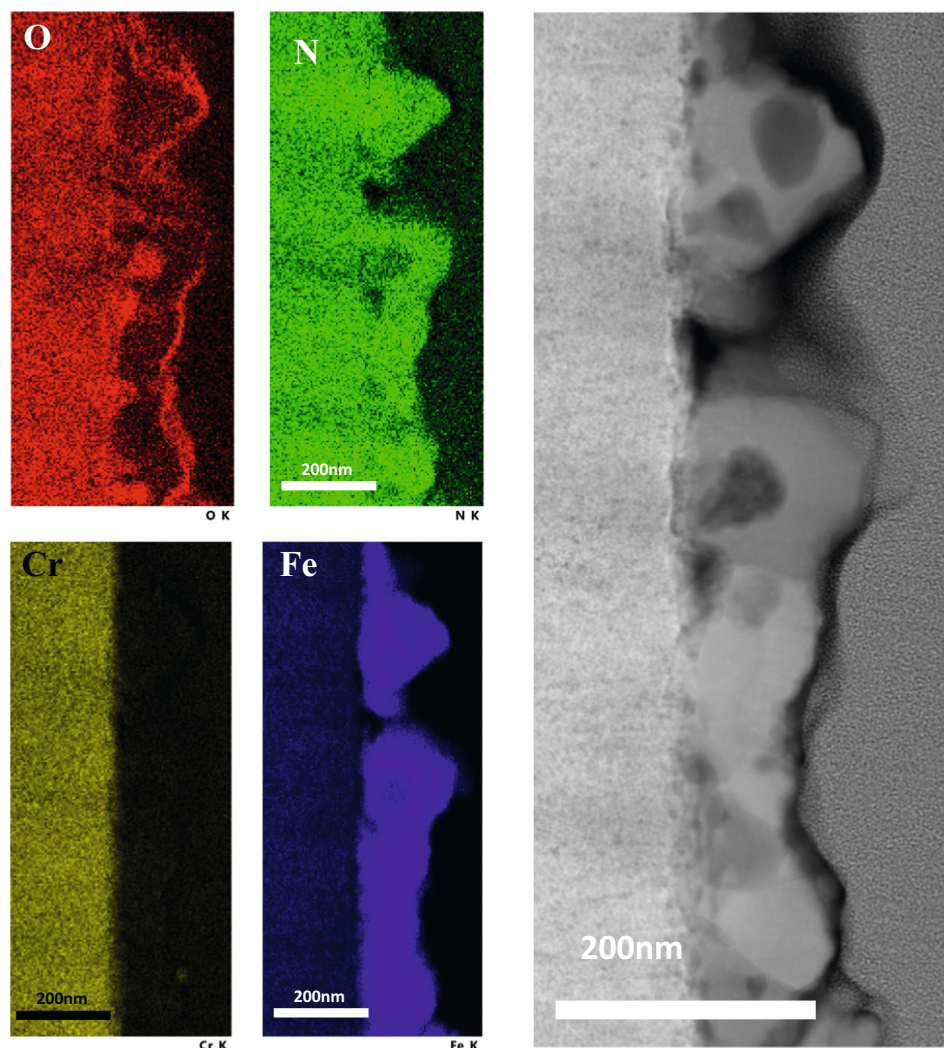
The examination of the literature and these preliminary results have led us to reconsider our approach to the study of wettability and the evaporation of water drops on nitrided surfaces of austenitic stainless steels.

#### 4. Experimental results

**Fig. 3** presents the evolution of the CAs and drop widths ( $2R$ ) for drops of  $1\ \mu\text{l}$  as a function of time for sample 2, 3 and M nitrided for 2 h at 400 °C with different bias (0, –50 and –200 V). To our knowledge, it is the first time such evaporation data are reported for austenitic stainless steel.

Two different regimes for the evaporation can be distinguished from **Fig. 3** on austenitic stainless steel nitrided samples: a quasi-constant diameter regime (designed after by quasi-CCR) and a mixed regime in which both diameter and CA are evolving with time. As reported before [42], sharp transitions from CCR to constant contact angle (CCA) are only observed for large volume drop. For drop volume less than  $3\ \mu\text{l}$ , a continuous transition from CCR to mixed regime is observed most of the time. As it can be seen on **Fig. 3**, apart from samples nitrided with a bias of –50 V, the existence of pure CCR is open for debate and we will call it quasi-CCR mode. The time duration of the quasi-CCR regime is illustrated in **Fig. 3** by blue rectangles. The evaporation time  $t_f$  is the time for which we measure the lowest CA. It can be seen that the ratio between the time duration of the quasi-CCR regime and the evaporation time  $t_f$  is more than  $2/3$ . The CAs values at the end of the quasi-CCR can be considered as receding CAs according to Brutin and Starov [14]. **Fig. 4** represents the evolution of the initial values of CAs as a function of  $t_f$  for the experimental results presented in **Fig. 3** but also from sputtering experiments. The elaboration conditions for the patterned sample are





**Fig. 8.** Cross section view of a FIB foil taken from the surface of a M-type sample nitrided for 8 h at 400 °C (gas mixture 80% N<sub>2</sub>–20% H<sub>2</sub>, bias –50 V, pressure 1 Pa). On the left, distribution of the elements (Cr, Fe, N, O) in STEM-EDS, on the right STEM-HAADF image.

reported in reference [42]. The results presented for the polished samples are similar to those reported in [42] for sample 2. The lowest CA was obtained for measurements performed immediately after polishing and the CAs increase after 3, 7 and 10 days of air exposure (drop volume of 1  $\mu$ l). It can be seen from Fig. 4 that nitrided and non-nitrided samples behave differently. The nitrided samples have both highest CAs and  $t_f$  as compared to non-nitrided samples. If a linear relationship seems clearly to emerge for non-nitrided samples, this is only partially the case for nitrided samples. We note in particular that the samples nitrided with a bias of -50 V have a behavior different from the other samples. As shown by the results obtained on nitrided layers with drop volumes of 0.6 and 0.3  $\mu$ l, this linear trend is only valid for a given drop volume. At constant volume, higher evaporation times are obtained for higher initial CAs.

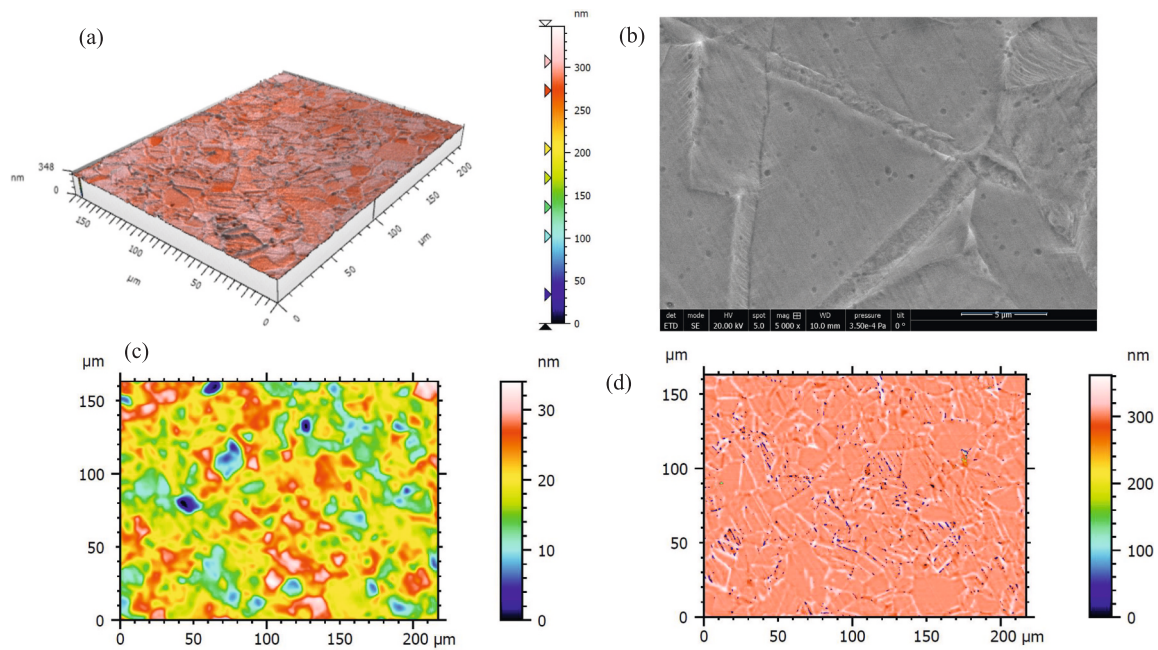
Fig. 5 presents the droplet morphology on nitrided surfaces as observed by optical microscopy for samples 2, 3 and M. The drops show some anisotropy. The three-phase contact line (TPCL) is not strictly circular. Observations under optical microscopy of the trace left by the evaporation of the drops on the surfaces shows that the TPCL partially follows the grain boundaries.

Fig. 6 shows SEM images of sample M nitrided for 2 h at 400 °C with a bias of -50 V observed at different magnifications with a tilt of 20° or without tilt. At low magnifications, the grains are easily observed because of the anisotropic uplift of the nitrided grains. This grains uplift is the result of the plastic deformation in the only free direction to

compensate the high internal stresses during the formation of a specific metastable phase  $\gamma_N$  called expanded austenite occurring during nitriding treatment carried out below 420 °C [30,32,33,50]. Fig. 6 also reveals the presence of very small particles which seed the nitrided surface. Fig. 7 presents the results obtained by SEM at the same magnification on the samples nitrided with different bias. When there is no bias, a dense distribution of particles is observed, the size of which varies greatly from a few tens of nanometers to 200 nm. The particle size decreases from sample 3 to sample M and then to sample 2. When the bias is -50 V, the distribution of particles is denser and the size of the particles is smaller (tens of nm) as compared to those observed on samples with no bias. The mean particle size is the highest for sample 3. In the case of samples biased at -200 V, practically no more particles are observed.

Particles on sample M are only present at grain boundaries. Fig. 8 presents cross section views of a FIB foil taken from the surface of a M-type sample nitrided for 8 h at 400 °C in a gas mixture of 80% N<sub>2</sub>–20% H<sub>2</sub> with a bias of -50 V and a pressure of 1 Pa. Over the nitrided layer, crystallized particles of a hundred of nm are detected. These particles are made up only of iron, nitrogen and oxygen and will be called oxynitrides hereafter.

Fig. 9 gives an example of the procedure applied for the measurements of topographical parameters in the case of sample M sputtered for 2 h. Undulation represents the topographic variations at the scale of



**Fig. 9.** Roughness measurements procedure for sample M sputtered for 2 h: (a) original 3D profile after the application of the filter, (b) SEM picture, (c) undulation profile and (d) roughness profile.

grains ( $>5 \mu\text{m}$ ) and roughness represent variations at a scale less than  $2 \mu\text{m}$ . For roughness measurements, we are at the limits of the spatial resolution of our device ( $0.7 \mu\text{m}$ ) with regard to the holes shown in the SEM picture of Fig. 9b. However, we do measure the roughness represented by white lines in Fig. 9d and lines in the SEM picture. We are unable to measure the oxynitrides particles with the white light interferometer. The obtained results are presented in Table 3. For the undulation profile,  $S_{ku}$  (Kurtosis) values around 3 are obtained for all the samples. It means that the height distribution is normal: the parts of the profile in points are equal to the parts in the form of holes. The roughness parameters are more instructive, especially the  $S_{sk}$  (skewness) values which represent the degree of asymmetry of the roughness shape. For negative  $S_{sk}$  values, the height distribution is skewed below the mean plane and for positive  $S_{sk}$  values, the height distribution is skewed above the mean plane. Fig. 10 presents the evolution of initial CAs as a function of  $S_{sk}$  values for roughness obtained after the application of a robust Gaussian filter. Apart from samples nitrided with a bias of  $-50 \text{ V}$  an interesting linear correlation is found.

## 5. Discussion

When working on the wettability of rough surfaces the two most popular models are the Wenzel model (Relation (1)) and the Cassie-Baxter model (Relation (2)) [2,3,14–16].

$$\cos \theta_w = r_w \cos \theta_0 \quad (1)$$

$$\cos \theta_{CB} = \phi_s (\cos \theta_0 + 1) - 1 \quad (2)$$

In these relations,  $\theta_0$ ,  $\theta_w$  and  $\theta_{CB}$  are respectively the Young CA measured on a flat surface, the Wenzel CA and the Cassie-Baxter CA,  $r_w$  is the ratio of the solid-liquid interfacial area to the projected interfacial area and  $\phi_s$  is the ratio of solid-liquid interfacial area to the total interfacial area. The Wenzel relation is used when the liquid completely penetrates into the asperities (homogeneous wetting regime). The Cassie-Baxter relation can be used for chemically heterogeneous surfaces (two components), Relation (2) is for the situation of air pockets present between the surface and the liquid. Relation (1) and (2) were derived from thermodynamically considerations under the assumption

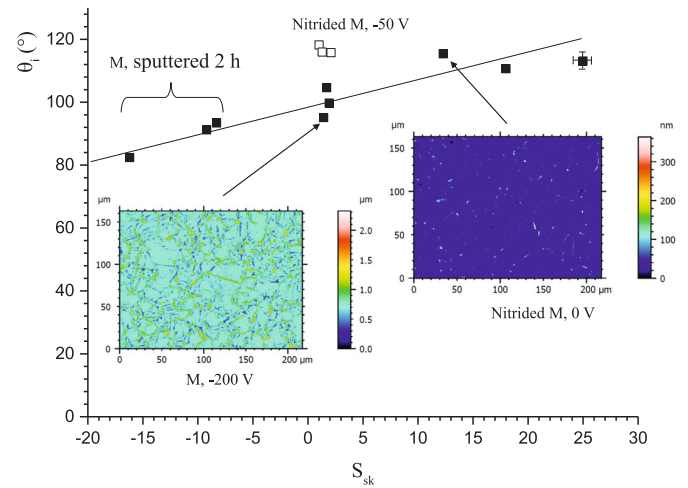
that the energy loss at a moving TPCL can be neglected when a liquid droplet reaches an equilibrium state on a solid surface. However, energy losses at the TPCLs have been largely reported [51–55]. According to Wenzel's equation, when the roughness increases, the CA increases for hydrophobic surfaces ( $\theta_0 > 90^\circ$ ) but decreases for hydrophilic surfaces ( $\theta_0 < 90^\circ$ ). This is generally not verified for hydrophilic surfaces. Some models try to take into account the energy loss at the TPCL [55–57]. The Kang-Jacobi model allows to lower the value of the transition angle between hydrophilic and hydrophobic states to  $48^\circ$  [56] or even  $43^\circ$  [55]. Apart from the case of nitrided layers having oxynitrides on the surface, none of the Relations (1) and (2) is able to explain our wettability results. As a matter of fact, the traces left by the TPCL at the end of evaporation (Fig. 5) suggest that there is no air pockets in the space formed at the scale of grains between the extruded grain boundaries. Hence Eq. (2) is not applicable. From our surface topography measurements, we can estimate the value of factor  $r_w$  in Eq. (1). It is very close to 1 and, as a consequence, Eq. (1) is not able to explain why  $\theta_w$  (the contact angle of topographically modified nitrided surfaces) is higher than  $\theta_0$  (the angle corresponding to a flat nitrided surface). Although the CA of a flat nitrided surface is not yet available, Fig. 1 suggest it can be less than a non nitrided flat surface. We must turn to the pinning phenomenon to try to explain our observations. The current understanding of the TPCL pinning phenomenon is based on the Gibbs' criterion (Relation (3)), which is illustrated in Fig. 11a [58–61].

$$\theta_c = \theta_0 + \alpha \quad (3)$$

In this relation,  $\theta_c$  is the critical angle for depinning and  $\pi - \alpha$  is the angle of the apex formed by the substrate faces. The Gibbs' criterion stipulates that the contact angle at the edge of surface with a negative slope can take any value between  $\theta$  and  $\theta + \alpha$ , if the horizontal direction is considered as the reference one. Pinning of the contact line from the edge occurs when  $\theta < \theta_c$ , while depinning occurs when  $\theta > \theta_c$ . As illustrated in Fig. 11b, such a constraint does not exist when the TPCL meets a surface with a positive slope. On sharp edges, that are associated to energy barriers for the spreading of droplets, energy is stored in the pinned droplet. Such a concept is to be connected to the energy loss at the TPCL taken into account in modelling [55–57]. One might think that the parameters,  $S_p$ ,  $S_v$  and  $S_z$  are relevant parameters but it is not. Only

**Table 3**  
Roughness topographical parameters of different AISI 316 L stainless steel samples ( $S_q$ : root mean square height,  $S_a$ : arithmetical mean height,  $S_{sk}$ : skewness,  $S_{ku}$ : kurtosis,  $S_{p-}$  maximum peak height,  $S_{p+}$  maximum pit height,  $S_z = S_p + S_{p-}$ ). Uncertainties are 3–4% for  $S_q$ , 6–8% for  $S_a$ , 4–6% for  $S_{sk}$  and  $S_{ku}$  and 4–6% for  $S_p$ ,  $S_v$  and  $S_z$ .

|                         | Nit 0 V 2 | Nit 0 V 3 | Nit 0 V M | Nit -50 V 2 | Nit -50 V 3 | Nit -50 V M | Nit -200 V 2 | Nit -200 V 3 | Nit -200 V M | Sput. 2 h -100 V 2 | Sput. 2 h -100 V 3 | Sput. 2 h -100 V M |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| $S_q$ ( $\mu\text{m}$ ) | 0.001     | 0.014     | 0.021     | 0.079       | 0.084       | 0.108       | 0.183        | 0.135        | 0.182        | 0.029              | 0.014              | 0.03               |
| $S_a$ ( $\mu\text{m}$ ) | 0.003     | 0.005     | 0.007     | 0.052       | 0.054       | 0.047       | 0.009        | 0.065        | 0.095        | 0.007              | 0.004              | 0.008              |
| $S_{sk}$                | 25        | 18        | 12.3      | 1.27        | 2.11        | 1.02        | 1.93         | 1.72         | 1.43         | -9.24              | -16.2              | -8.27              |
| $S_{ku}$                | 733       | 384       | 175       | 8.26        | 11.7        | 12.1        | 14.8         | 15.5         | 11.6         | 91.6               | 326                | 72.7               |
| $S_p$ ( $\mu\text{m}$ ) | 0.309     | 0.345     | 0.332     | 0.579       | 0.735       | 0.806       | 1.75         | 1.46         | 1.57         | 0.057              | 0.068              | 0.059              |
| $S_v$ ( $\mu\text{m}$ ) | 0.03      | 0.033     | 0.0325    | 0.425       | 0.370       | 0.418       | 0.912        | 0.711        | 0.755        | 0.309              | 0.30               | 0.303              |
| $S_z$ ( $\mu\text{m}$ ) | 0.337     | 0.378     | 0.364     | 1           | 1.11        | 1.22        | 2.66         | 2.17         | 2.22         | 0.367              | 0.370              | 0.362              |



**Fig. 10.** Initial values of CAs as a function of  $S_{sk}$  value obtained from the roughness profiles on samples M treated in different conditions (Table 2). A robust gaussian filter was applied to the data.

the asymmetry of the profile is important to determine the value of the contact angle. Thus, the CAs are higher for an asymmetrical profile with more peaks than valleys. The height of peaks and valleys does not seem to play an important role. We can therefore conclude that the wettability of nitrided surfaces does not depend on the flatness of the grains but is very sensitive to localized peaks present at the grain boundaries. Thus, the CAs are higher for an asymmetrical profile with more peaks than valleys. The TPCL is not following grain boundaries but is pinned to these localized peaks as suggested by Fig. 5. Although we have not presented analysis of the nitrided surface topography parameters for which the contact angles are less than  $90^\circ$ , we believe that it is possible to obtain such topographic configurations for nitrided layers. Indeed, according to the nature of the coupling between the deformations of surfaces induced by nitriding and their sputtering by ion bombardment, it must be possible to obtain a wide range of  $S_{sk}$  values and thus of CAs. This hypothesis should be tested in future experiments.

It is clear from Figs. 6 and 7 that the small oxynitride particles, present at the surface of the nitrided layer, have a strong influence on the CAs values. Their shape, size and distribution make possible an air trapping effect leading to a kind of fakir state as described by the Cassie-Baxter relation 2. Thus it is coherent that when the particles are no longer present in sufficient numbers or when their density decreases (in the case of nitrided samples with a bias of  $-200$  V), the CAs change from  $110$ – $118^\circ$  to  $95$ – $106^\circ$ . Such sub-micrometric particles have already been observed during PANTs [34,62–64]. The only explanation given for the origin of this particles are deposition of metallic species resulting from sputtering of the worktable in steel. This is perhaps true in the so called active screen plasma nitriding (ASPN) process in which a negative bias voltage (up to  $-900$  V) is applied to a metal mesh screen surrounding the piece to be treated. Li and co-worker have observed by HRTEM a composite duplex layer formed by an amorphous and nano-crystallized oxynitrided upper layer over a nitrided layer on austenitic stainless steel AISI 304 oxynitrided at  $440^\circ\text{C}$  for 16 h in a  $\text{NH}_3$  atmosphere with 2% of oxygen [63,64]. It is not the purpose of this paper to explain the origin of the sub-micrometric particles we observed, but we can say that it most probably result from a selective oxidation of the nitrided layer due to very slow oxygen desorption coming from water vapour adsorbed on the wall during opening of the reactor.

The volume variation for droplets small enough to be associated with spherical caps (the radius  $R$  of the drop is less than the capillary length:  $2.7$  mm for water) is given by [3]:



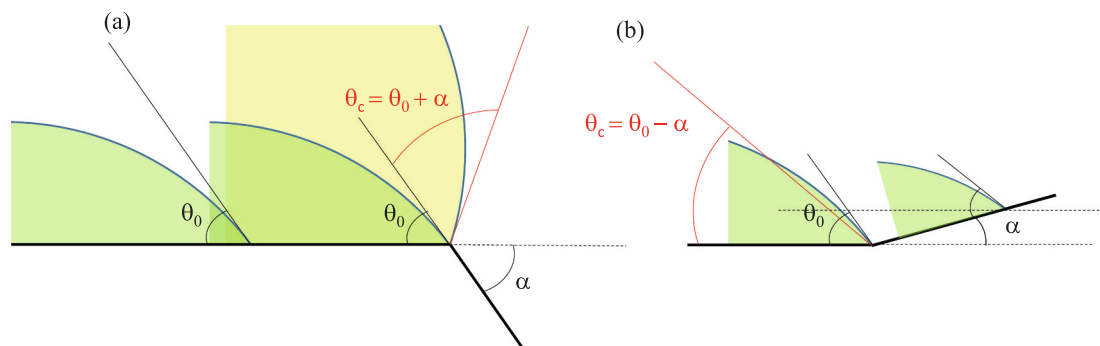


Fig. 11. Illustration of the Gibbs' criterion for a droplet in contact with a surface with (a) a positive slope and (b) a negative slope.

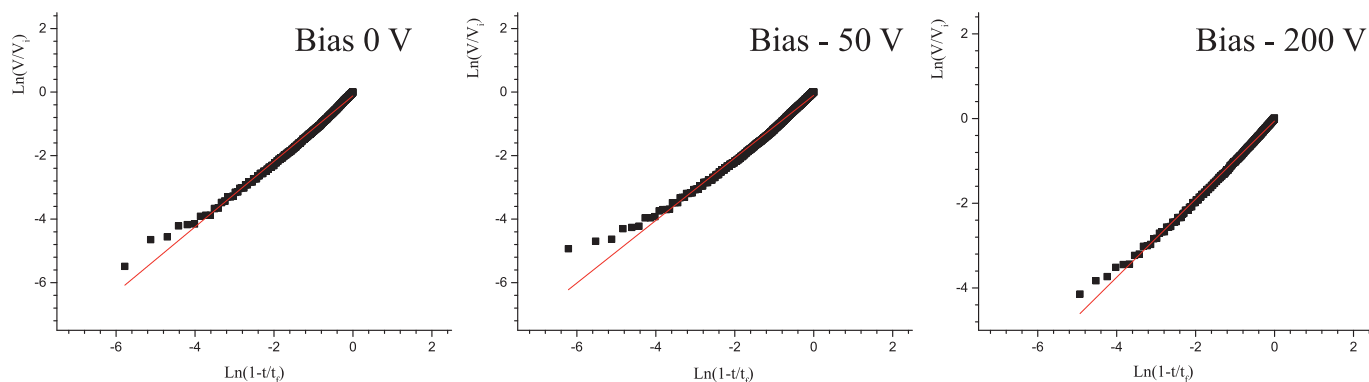


Fig. 12. Evolution of the logarithm of the normalized droplet volume as a function of the logarithm of  $(1-t/t_p)$  for nitrided sample M with different bias.

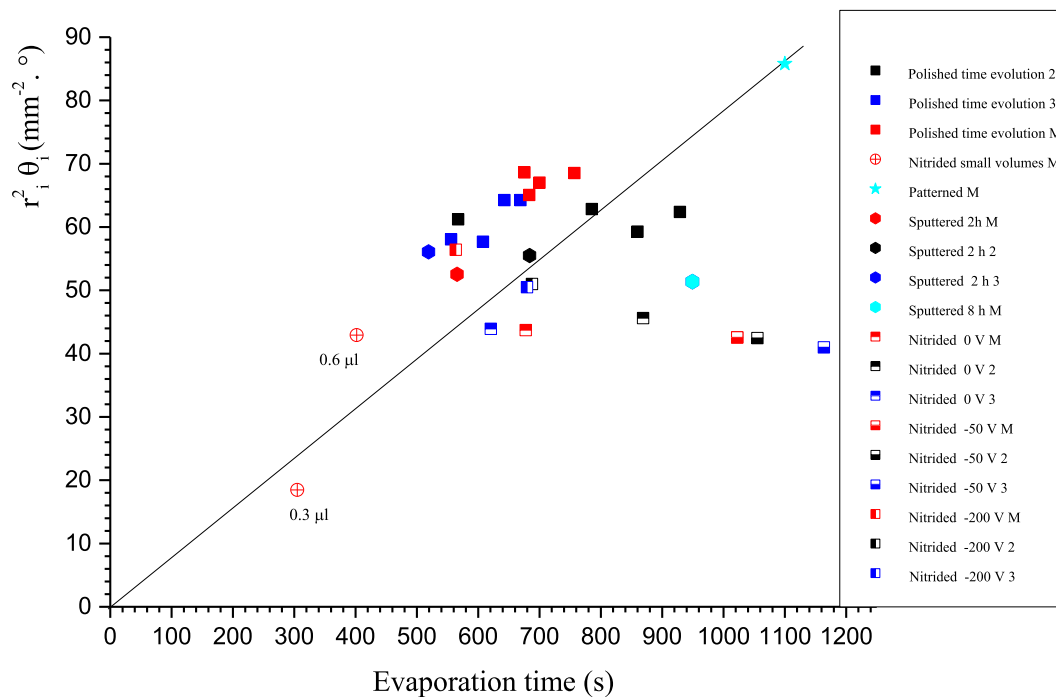


Fig. 13. Evolution of  $R_i^2\theta_i$  as function of the evaporation time for different AISI 316 L samples. The drop volume is  $1\ \mu\text{l}$ . The line is drawn to guide the eyes. Uncertainties in  $R_i^2\theta_i$  can be estimated to be at least between 12 and 15%.

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi R^3}{(1 + \cos\theta)^2} \frac{d\theta}{dt} + 3\pi R^2 g(\theta) \frac{dR}{dt} \text{ with } g(\theta) = \frac{\cos^3\theta - 3\cos\theta + 2}{3\sin^3\theta} \quad (4)$$

In the CCR regime, Popov [3] has shown that Eq. (4) can be expressed by:

$$\begin{aligned} \frac{dV}{dt} &= -\pi R \frac{D(C_\infty - C_s)}{\rho} f(\theta) \text{ with } f(\theta) \\ &= \frac{\sin\theta}{1 + \cos\theta} + 4 \int_0^\infty \frac{1 + \cosh 2\theta\tau}{\sinh 2\pi\tau} \tanh[\tau(\pi - \theta)] d\tau \end{aligned} \quad (5)$$

$\rho$  is the fluid density,  $f(\theta)$  is a function of the contact angle  $\theta$ ,  $D$  is the diffusion constant for vapour in air,  $C_s$  is the vapour saturation concentration just above the liquid-air interface,  $C_\infty$  is the ambient vapour concentration. This last relation is relevant for all the  $\theta$  values. When  $\theta \rightarrow 0$ , Relation (5) gives [3]:

$$\theta = \theta_i \left(1 - \frac{t}{t_f}\right) \text{ and } V = \frac{\pi R_i^3 \theta_i}{4} \left(1 - \frac{t}{t_f}\right) \quad (6)$$

$$t_f^{\text{CCR}} = \frac{\pi \rho R_i^2 \theta_i}{16 D (C_\infty - C_s)} \quad (7)$$

In Relations (6) and (7),  $\theta_i$  is the initial contact angle and  $t_f^{\text{CCR}}$  is the evaporation time in the CCR regime. Relation (5) has no simple analytical solutions but some analytical expression have been proposed for  $f(\theta)$  [65]. The results for the CCR mode can be found in [42]. As a general rule, the simple evaporation model gives the following power law for the droplet volume evolution as a function of time ( $V_i$  is the initial volume of the droplet):

$$\left(\frac{V}{V_i}\right)^\beta = \left(1 - \frac{t}{t_f}\right) \quad (8)$$

Works from Nguyen et al. [65] and Hu et al. [66] show that the  $\beta$  factor is evolving between 1 and 2/3 for the CCR mode and is equal 2/3 for the CCA mode.

From our results (Fig. 3) it can be seen that the evolution of the apparent contact angle is not a linear function of time as predicted by Relation (6). Fig. 12 shows the evolution of the logarithm of the normalized drop volume ( $V_{\text{norm}} = V/V_i$ , where  $V_i$  is the initial volume of the droplet) as a function of  $\ln(1 - t/t_f)$  for nitrided sample M with different bias. During most of the evaporation process, the evolution of  $\ln V_{\text{norm}}$  as a function of  $\ln(1 - t/t_f)$  is linear for these samples and for all the other samples (slopes between 1.08 and 0.9 and around 0.8 for smaller droplet volumes). So it can be concluded that the volume evolution with time given by Relation (6) for the evaporation in the CCR mode is effective in both cases. In other words, we find a value  $\beta = 1$  for the Relation (8). Some deviations are observed for the final part of the evaporation process.

Fig. 13 is intended to show to what extent Relation (7) is valid. It is remarkable to note that it describes well a very large number of cases, except the three samples nitrided with a bias of  $-50$  V, the sample 2 nitrided with no bias of and the sample sputtered in Ar for 8 h. Fig. 7 shows that the average particle size is smaller in the case of the nitrided samples with a bias of  $-50$  V, as well as for the sample 2 nitrided without bias than in the case of the samples 3 and M nitrided without bias.

We believe that the differences in both the size and the shape of the particles explain the difference in evaporation times between these two batches of samples. These differences in the iron oxynitride particles therefore plays an important role in the evaporation of the water drops on the nitrided surfaces. The smaller and denser they are, the longer the evaporation time. As it can be seen on Fig. 3, the time duration of the CCR regime is longer for nitrided surfaces at  $-50$  V. It can be postulated that the pinning of the triple line is much more important on the particles of iron oxynitride resulting from a nitriding treatment with samples biased at  $-50$  V.

## 6. Conclusion

A nitriding treatment of metallic materials can provide better durability to processed surfaces. Nitriding at low temperature ( $< 420^\circ\text{C}$ ) of stainless steels, such as AISI 316 L, produces a surface layer consisting of highly stressed expanded austenite which leads to surface deformation at the grain boundaries. Although the wettability of nitrided surfaces is of great importance, it is poorly studied. Preliminary experiments and the examination of the results reported in the literature have shown dispersed results. Topography is suspected to play an important role but there is no direct relation between roughness and wetting parameters. In this study, the use of a transferred plasma for nitriding provides independent substrate biasing giving the opportunity to tailor the surface before and during the nitriding treatments. The effect of different treatments, effectively done during a nitriding treatment, were studied. A cleaning pre-treatment (Ar-H<sub>2</sub> plasma) produces topographical modifications of the surface by selective sputtering of the grains giving contact angles between  $80$  and  $90^\circ$ . Nitriding treatments are carried out with no ( $0$  V) or high bias voltage ( $-200$  V) give higher initial contact angles  $\theta_i$ . We found that the asymmetry of the surface topographies is an important parameter to describe the surface wettability, not only nitrided surfaces, but also other surfaces such as coated surfaces. A linear relation between the initial contact angle  $\theta_i$  and the skewness ( $S_{sk}$ ) topographical roughness parameter was found for most of these surfaces. Ion bombardment produces holes at the surface associated to negative  $S_{sk}$  values (surface with more valley than picks). During relatively long nitriding treatments (more than one hour), the very high internal stresses generated by very high nitrogen incorporation produce anisotropic deformations of the austenite grains which lead to the formation of spikes at the grain boundaries giving surfaces with positive  $S_{sk}$  values. Pinning of the three-phase contact line on peaks localized at grain boundaries are responsible for the reported high contact angles. Concerning the evaporation, even if the initial contact angle is higher than on non-nitrided and polished surfaces, the evaporation time of the drops is not higher than on non-nitrided and polished surfaces. A tailoring of the nitriding parameters is possible to obtain a desired results in terms of wetting. The theory for evaporation in the constant contact radius (CCR) mode, which states that the evaporation time is proportional to  $R_i^2 \theta_i$  (the square of the initial contact radius times the initial contact angle) is verified in many cases except for nitrided samples covered by nanoparticles.

We have shown that the presence of iron oxynitride particles having a size of tens of nanometers and densely distributed on the surface increases both the initial contact angle (up to  $118^\circ$ ) and the evaporation time. It was shown that the presence of these particles can be controlled by changing the ion bombardment through the bias voltage applied to the substrates. In order to optimize the performance in evaporation, it would be necessary to better control the parameters leading to the formation of these particles. Even if they do not make it possible to improve the performance in evaporation, nitriding treatments improve greatly the durability of textured surfaces without degrading the performance in evaporation.

## CRedit authorship contribution statement

Thierry Czerwec, writing and interpretation of the paper.  
Svetlana Tsareva, experiments and characterisation, proofreading.  
Aurore Andrieux, experiments and characterisation.  
Grégory Marcos, experiments and characterisation.

## Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Acknowledgments

This work and the post-doctoral stay of S. Tsareva were supported by the French Government through the programs Institut Carnot ICÉEL and referenced to as 2017-11-IDA-COSTHED, and “Investissements d’avenir” operated by the French National Research Agency (ANR) and referenced to as ANR-11-LABX-0008-01 (LabEx DAMAS).

## References

- [1] R. Picknett, R. Bexon, The evaporation of sessile or pendant drops in still air, *J. Colloid Interface Sci.* 61 (1977) 336–350.
- [2] H.Y. Erbil, Evaporation of pure liquid sessile and spherical suspended drops, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 170 (2012) 67–86.
- [3] Y.O. Popov, Evaporative deposition patterns: spatial dimensions of the deposit, *Phys. Rev. E* 71 (2005), 036313.
- [4] Y. Sun, Z. Guo, Recent advances of bioinspired functional materials with specific wettability: from nature and beyond nature, *Nanoscale Horiz.* 4 (2019) 52, <https://doi.org/10.1039/c8nh00223a>.
- [5] B. Bhushan, Y.C. Jung, Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction, *Prog. Mater. Sci.* 56 (2011) 1–108, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.04.003>.
- [6] M.J. Kreder, J. Alvarenga, P. Kim, J. Aizenberg, Design of anti-icing surfaces: smooth, textured or slippery? *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016) 1–15.
- [7] O.I. Vinogradova, A.L. Dubov, Superhydrophobic textures for microfluidics, *Mendelev Commun.* 22 (2012) 229–236.
- [8] P. Tao, W. Shang, C. Song, Q. Shen, F. Zhang, Z. Luo, N. Yi, D. Zhang, T. Deng, Bioinspired engineering of thermal materials, *Adv. Mater.* 27 (2015) 428–463.
- [9] Y. Lu, Superior lubrication properties of biomimetic surfaces with hierarchical structure, *Tribol. Int.* 119 (2018) 131–142.
- [10] A. Fihri, E. Bovero, A. Al-Shahrani, A. Al-Ghamdi, G. Alabedi, Recent progress in superhydrophobic coatings used for steel protection : a review, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 520 (2017) 378–390.
- [11] P. Zhang, F.Y. Lv, A review of the recent advances in superhydrophobic surfaces and the emerging energy-related applications, *Energy* 82 (2015) 1068–1087.
- [12] M. Edalatpour, L. Liu, A.M. Jacobi, K.F. Eid, A.D. Sommers, Managing water on heat transfer surfaces: a critical review of techniques to modify surface wettability for applications with condensation or evaporation, *Appl. Energy* 222 (2018) 967–992.
- [13] D. Attinger, C. Frankiewicz, A.R. Betz, T.M. Schutzius, R. Ganguly, A. Das, C. J. Kim, C.M. Megaridis, Surface engineering for phase change heat transfer: a review, *MRS Energy Sustain.* 1 (2014) 1–40.
- [14] D. Brutin, V. Starov, Recent advances in droplet wetting and evaporation, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 558–585, <https://doi.org/10.1039/c6cs00902f>.
- [15] W. Drelich, J. Boinovich, E. Chibowski, C. Della Volpe, L. Holysz, A. Marmur, Contact angles: history of over 200 years of open questions, *Surf. Innov.* 8 (2020) 3–27, <https://doi.org/10.1680/j.suin.19.00007>.
- [16] A. Marmur, C. Della Volpe, S. Siboni, A. Amirfazli, J.W. Drelich, Contact angles and wettability: towards common and accurate terminology, *Surface Innovations* 5 (2017) 3–8, <https://doi.org/10.1680/j.suin.17.00002>.
- [17] N. Cohen, A. Dotan, H. Dodiuk, S. Kenig, Superhydrophobic coatings and their durability, *Mater. Manuf. Process.* 31 (9) (2016) 1143–1155, <https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1090600>.
- [18] H.A. Abdel-Aal, Functional surfaces for tribological applications: inspiration and design, *Surf. Topogr.* 4 (2016), 043001, <https://doi.org/10.1088/2051-672X/4/4/043001>.
- [19] X. Tian, T. Verho, R.H.A. Ras, Moving superhydrophobic surfaces toward real-world applications, *Science* 352 (2016) 142–143, <https://doi.org/10.1126/science.aaf2073>.
- [20] A. Milonitis, E. Loth, I.S. Bayer, Recent advances in the mechanical durability of superhydrophobic materials, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 229 (2016) 57–79, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.12.007>.
- [21] V. Mortazavi, M.M. Khonsari, On the degradation of superhydrophobic surfaces: a review, *Wear* 372–373 (2017) 145–157, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.11.009>.
- [22] L.R.J. Scarratt, U. Steiner, C. Neto, A review on the mechanical and thermodynamic robustness of superhydrophobic surfaces, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 246 (2017) 133–152, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.05.018>.
- [23] X. Zhang, J. Mo, Y. Si, Z. Guo, How does substrate roughness affect the service life of a superhydrophobic coating? *Appl. Surf. Sci.* 441 (2018) 491–499, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.232>.
- [24] A. Pavlik, G. Marcos, M. Coulibaly, J. Vincent, T. Czerwicz, S. Philippon, Improving the surface durability of patterned AISI 316L steels by nitriding treatment for dry friction sliding, *Tribol. Int.* 146 (2020), 106232, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106232>.
- [25] T. Czerwicz, H. Michel, E. Bergmann, Low-pressure, high-density plasma nitriding: mechanisms, technology and results, *Surf. Coat. Technol.* 108–109 (1998) 182–190, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00555-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00555-6).
- [26] H. Michel, T. Czerwicz, M. Gantois, D. Ablitzer, A. Ricard, Progress in the analysis of the mechanisms of ion nitriding, *Surf. Coat. Technol.* 72 (1995) 103.
- [27] H. Dong, S-phase surface engineering of Fe–Cr, Co–Cr and Ni–Cr alloys, *Int. Mater. Rev.* 55 (2010) 65–98.
- [28] J. Baranowska, Importance of surface activation for nitrided layer formation on austenitic stainless steel, *Surf. Eng.* 26 (2006) 293–298.
- [29] T. Czerwicz, H. He, S. Weber, C. Dong, H. Michel, On the occurrence of dual diffusion layers during plasma-assisted nitriding of austenitic stainless steel, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 5289–5295, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.06.014>.
- [30] F. Borgioli, From austenitic stainless steel to expanded austenite - S phase: formation, characteristics and properties of an elusive metastable phase, *Metals* 10 (2020) 187, <https://doi.org/10.3390/met10020187>.
- [31] F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bacci, Surface modification of austenitic stainless steel by means of low pressure glow-discharge treatments with nitrogen, *Coatings* 9 (2019) 604, <https://doi.org/10.3390/coatings9100604>.
- [32] T. Czerwicz, H. He, G. Marcos, T. Thiriet, S. Weber, H. Michel, Fundamental and innovations in plasma assisted diffusion of nitrogen and carbon in austenitic stainless steels and related alloys, *Plasma Process. Polym.* 6 (2009) 401.
- [33] T. Czerwicz, A. Andrieux, G. Marcos, H. Michel, Ph. Bauer, Is “expanded austenite” really a solid solution? Mössbauer observation of an annealed AISI 316L nitrided sample, *J. Alloys Compd.* 811 (2019), 151972.
- [34] F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bacci, Effects of surface modification by means of low temperature plasma nitriding on wetting and corrosion behavior of austenitic stainless steel, *Coatings* 10 (2020) 98, <https://doi.org/10.3390/coatings10020098>.
- [35] Y.H. Lin, W.C. Lan, K.L. Ou, C.M. Liu, P.W. Peng, Hemocompatibility evaluation of plasma-nitrided austenitic stainless steels at low temperature, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 4785–4790, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.03.089>.
- [36] J. Buhagiar, T. Bell, R. Sammons, H. Dong, Evaluation of the biocompatibility of S-phase layers on medical grade austenitic stainless steels, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 22 (2011) 1269–1278, <https://doi.org/10.1007/s10856-011-4298-3>.
- [37] D.S. Galeano-Osorio, S. Vargas, J.M. Vélez, A. Mello, M.N. Tanaka, C.E. Castano, Hemocompatibility of plasma nitrided 316L stainless steel: effect of processing temperature, *Appl. Surf. Sci.* 144704 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144704>.
- [38] J.K.F.S. Braz, G.M. Martins, V. Sabino, J.O. Vitoriano, C.A.G. Barboza, A.K.M. C. Soares, H.A.O. Rocha, M.F. Oliveira, C. Alves Júnior, C.E.B. Moura, Plasma nitriding under low temperature improves the endothelial cell biocompatibility of 316L stainless steel, *Biotechnol. Lett.* 41 (2019) 503–510, <https://doi.org/10.1007/s10529-019-02657-7>.
- [39] M. Martinez, M. Stio, C. Treves, F. Borgioli, Biocompatibility studies of low temperature nitrided and collagen-I coated AISI 316L austenitic stainless steel, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 24 (2013) 1501–1513, <https://doi.org/10.1007/s10856-013-4902-9>.
- [40] F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bacci, Influence of surface morphology and roughness on water wetting properties of low temperature nitrided austenitic stainless steels, *Mater. Charact.* 95 (2014) 278–284, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.07.006>.
- [41] T. Aizawa, H. Morita, K. Wasa, Low-temperature plasma nitriding of mini-/micro-tools and parts by tabletop system, *Appl. Sci.* 9 (2019) 1667, <https://doi.org/10.3390/app9081667>.
- [42] T. Czerwicz, S. Tsareva, A. Andrieux, G.A. Bortolini, P.H. Bolzan, G. Castanet, M. Gradeck, G. Marcos, Thermal management of metallic surfaces: evaporation of sessile water droplets on polished and patterned stainless steel, *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* 258 (2017), <https://doi.org/10.1088/1757-899X/258/1/012003>.
- [43] D. Kim, J. Kim, C.N. Chu, Aging effect on the wettability of stainless steel, *Mater. Lett.* 170 (2016) 18–20, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.107>.
- [44] M. Mantel, J.P. Wightman, Influence of the surface chemistry on the wettability of stainless steel, *Surf. Interface Anal.* 21 (1994) 595–605, <https://doi.org/10.1002/sia.740210902>.
- [45] X. Li, Y. Jiang, Z. Jiang, Y. Li, C. Wen, J. Lian, Reversible wettability transition between superhydrophilicity and superhydrophobicity through alternate heating-reheating cycle on laser ablated brass surface, *Appl. Surf. Sci.* 492 (2019) 349–361, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.145>.
- [46] C.H. Kung, P.K. Sow, B. Zahiri, W. Mérida, Assessment and interpretation of surface wettability based on sessile droplet contact angle measurement: challenges and opportunities, *Adv. Mater. Interfaces* 6 (2019), 1900839.
- [47] H. Gelderblom, A.G. Marin, H. Nair, A. Van Houselt, L. Lefferts, J.H. Snoeijer, D. Lohse, How water droplets evaporate on a superhydrophobic, *Phys. Rev. E* 83 (2011), 026306.
- [48] E. Bormashenko, A. Musin, G. Whyman, M. Zinigrad, Wetting transitions and depinning of the triple line, *Langmuir* 28 (2012) 3460–3464.
- [49] J.M. Stauber, S.K. Wilson, B.R. Duffy, K. Sefiane, On the lifetimes of evaporating droplets, *J. Fluid Mech.* 744 (2014) R2.
- [50] J.C. Stinville, P. Villechaise, C. Templier, J.P. Rivière, M. Drouet, Lattice rotation induced by plasma nitriding in a 316L polycrystalline stainless steel, *Acta Mater.* 58 (2010) 2814–2821.
- [51] R. Tadmor, Line energy and the relation between advancing, receding, and young contact angles, *Langmuir* 20 (2004) 7659–7664, <https://doi.org/10.1021/la049410h>.
- [52] L. Gao, T.J. McCarthy, How Wenzel and Cassie were wrong, *Langmuir* 23 (2007) 3762–3765, <https://doi.org/10.1021/la062634a>.
- [53] T. Toth, D. Ferraro, E. Chiarello, M. Pierno, G. Mistura, G. Bissacco, C. Sempredon, Suspension of water droplets on individual pillars, *Langmuir* 27 (2011) 4742–4748, <https://doi.org/10.1021/ja2001249>.
- [54] B. Zahiri, P.K. Sow, C.H. Kung, W. Mérida, Understanding the wettability of rough surfaces using simultaneous optical and electrochemical analysis of sessile droplets, *J. Colloid Interface Sci.* 501 (2017) 34–44, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.043>.

- [55] D.I. Yu, H.K. Kwak, C. Park, C. Choi, N.P. Sapkal, J. Hong, M.H. Kim, Wetting criteria of intrinsic contact angle to distinguish between hydrophilic and hydrophobic micro-/nanotextured surfaces: experimental and theoretical analysis with synchrotron X-ray imaging, *Langmuir* 35 (2019) 3607–3614, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03407>.
- [56] H.C. Kang, A.M. Jacobi, Equilibrium contact angles of liquid droplets on ideal rough solids, *Langmuir* 27 (2011) 14910–14918, <https://doi.org/10.1021/la2031413>.
- [57] C. Semperebon, C. Herrmann, B.Y. Liu, R. Seemann, M. Brinkmann, Shape evolution of droplets growing on linear microgrooves, *Langmuir* 34 (2018) 10498–10511, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01712>.
- [58] D. Quéré, Wetting and roughness, *Annu. Rev. Mater. Res.* 38 (2008) 71–99, <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.38.060407.132434>.
- [59] J.F. Oliver, C. Huh, S.G. Mason, Resistance to spreading of liquids by sharp edges, *J. Colloid Interface Sci.* 59 (1977) 568–581, [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(77\)90052-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(77)90052-2).
- [60] Y. Tsoumpas, S. Dehaeck, M. Galvagno, A. Rednikov, H. Ottevaere, U. Thiele, P. Colinet, Nonequilibrium Gibbs' criterion for completely wetting volatile liquids, *Langmuir* 30 (2014) 11847–11852, <https://doi.org/10.1021/la502708f>.
- [61] Z. Wang, K. Lin, Y.P. Zhao, The effect of sharp solid edges on the droplet wettability, *J. Colloid Interface Sci.* 552 (2019) 563–571, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.05.081>.
- [62] P. Hubbard, D.G. McCulloch, E.D. Doyle, S.J. Dowey, J.N. Georges, A fundamental contribution to a study of the active screen plasma nitriding process, *Berg Huettenmaenn Monatsh* 151 (2006) 441–445, <https://doi.org/10.1007/BF03165204>.
- [63] Y. Li, Y. He, S. Zhang, X. He, W. Wang, B. Hu, Microstructures and tribological behaviour of oxynitrided austenitic stainless steel, *Vacuum* 146 (2017) 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.09.026>.
- [64] Y. Li, Y. He, J. Qiu, J. Zhao, Q. Ye, Y. Zhu, J. Mao, Enhancement of pitting corrosion resistance of austenitic stainless steel through deposition of amorphous/nanocrystalline oxy-nitrided phases by active screen plasma treatment, *Mater. Res.* 21 (2018). <http://orcid.org/0000-0002-7680-4959>.
- [65] T.A.H. Nguyen, A.V. Nguyen, Transient volume of evaporating sessile droplets: 2/3, 1/1, or another power law? *Langmuir* 30 (2014) 6544, <https://doi.org/10.1021/la4047287>.
- [66] D. Hu, H. Wu, Volume evolution of small sessile droplets evaporating in stick-slip mode, *Phys. Rev. E* 93 (2016), 042805, <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.93.042805>.

# Inspection of contamination in nitrogen plasmas by monitoring the temporal evolution of the UV bands of NO- $\gamma$ and of the fourth positive system of N<sub>2</sub>

Cite as: J. Appl. Phys. **130**, 173304 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0064704>

Submitted: 26 July 2021 • Accepted: 06 October 2021 • Published Online: 03 November 2021

 O. Carrivain,  R. Hugon,  G. Marcos, et al.



[View Online](#)



[Export Citation](#)



[CrossMark](#)



Webinar  
Quantum Material Characterization  
for Streamlined Qubit Development

 Zurich  
Instruments

[Register now](#)



# Inspection of contamination in nitrogen plasmas by monitoring the temporal evolution of the UV bands of NO- $\gamma$ and of the fourth positive system of N<sub>2</sub>

Cite as: J. Appl. Phys. **130**, 173304 (2021); doi: [10.1063/5.0064704](https://doi.org/10.1063/5.0064704)

Submitted: 26 July 2021 · Accepted: 6 October 2021 ·

Published Online: 3 November 2021



O. Carrivain,<sup>1,2</sup>  R. Hugon,<sup>2,a)</sup>  G. Marcos,<sup>2,3</sup>  C. Noël,<sup>2</sup>  O. Skiba,<sup>1</sup> and T. Czerwiec<sup>2,3</sup> 

## AFFILIATIONS

<sup>1</sup>Institut de Recherche Technologique Matériaux Métallurgie et Procédés (IRT-M2P), 4 Rue Augustin Fresnel, Metz, France

<sup>2</sup>Institut Jean Lamour (IJL), UMR CNRS 7198, Université de Lorraine, Campus ARTEM, Allée Andrée Guinier, BP 50840, F-54000 Nancy, France

<sup>3</sup>Laboratory of Excellence Design of Alloy Metals for Low-Mass Structures (Labex DAMAS), Université de Lorraine, 7 Rue Félix Savart, F-57070 Metz, France

<sup>a)</sup>Author to whom correspondence should be addressed: [robert.hugon@univ-lorraine.fr](mailto:robert.hugon@univ-lorraine.fr)

## ABSTRACT

In this study, contamination by oxygen species in nitrogen plasmas produced by the active screen system used for plasma nitriding has been investigated by optical emission spectroscopy in the spectral range of 200–900 nm. Temporal evolution of emission intensity of different species (N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, NO, OH, H, NH, and Fe) was monitored, as well as electrical characteristics (current and voltage) of the discharge produced by a pulsed unipolar power supply. In nitrogen plasma, it was found that the emission of oxygen-containing species (NO and OH) decreases with time, while Fe emission intensity increases. Such behavior is observed only when the discharge is initiated immediately after venting the reactor. Starting from the hypothesis of contamination of the reactor walls by water vapor, we propose an explanation based on the synergistic effect between the temperature and the reactive nitrogen created by the plasma. Such a long decay of NO emission was not observed in N<sub>2</sub>–H<sub>2</sub> gas mixtures. After decontamination, the fourth positive system of N<sub>2</sub> could be observed. Such a not commonly observed system can be used as a tool to control reactor cleanliness in pure nitrogen discharge for nitriding applications.

Published under an exclusive license by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/5.0064704>

## I. INTRODUCTION

Plasma processes are among the promising nitrogen fixation processes,<sup>1,2</sup> especially in nanomaterials.<sup>3</sup> Plasma-assisted nitriding (PAN) is one such plasma-assisted technology.<sup>3</sup> PAN is widely used in industry to improve the surface properties of steels;<sup>4</sup> it is also an attractive way to increase the durability of textured steels.<sup>5</sup> PAN treatments are mainly carried out using pulsed DC discharges in diode configuration at moderate pressure (1–10 mbar).<sup>6</sup> In this configuration (also known as DCPN, direct current plasma nitriding), the components to be treated serve as a cathode and the chamber wall as an anode. The reactivity of the plasma is coupled to the heating of the substrate because a sheath forms around the cathode and the adjustment of the bias voltage allows the control of

the energy of the incident ions. The bombardment of the cathode makes it possible to adjust the temperature of the parts to be treated, which is a crucial parameter in nitriding. The bombardment of the samples by ions from the plasma is associated with detrimental sputtering of the part to be treated but proves to be an asset in limiting the oxidation of the surfaces.

In transferred plasma nitriding processes,<sup>6</sup> plasma generation is decoupled from the surface of the substrate. Such a situation is realized in the active screen plasma nitriding (ASPN) process<sup>7–11</sup> we are studying here. This relatively new technology developed by George<sup>8</sup> overcomes inherent limitations of DCPN (arcing, edging effect, and overheating due to the hollow cathode effect) leading to surface damage and non-uniform nitriding. Such a process opens

the way to promising industrial applications. In this configuration, a metal mesh screen surrounding the parts to be treated serves as a cathode and the chamber wall as an anode. As in DCPN, ASPN works under primary vacuum (0.3–12 mbar).<sup>12–15</sup> In ASPN, the surface of the metallic mesh is subjected to intensive ion bombardment and sputtered metallic species are deposited on the reactor walls. Metals can getter water vapor during the opening of the reactor.<sup>16,17</sup> Due to the high temperature reached by the metallic meshes during nitriding, these components are nitrided, especially if they are composed of steel.<sup>18</sup> Optical emission spectroscopy (OES) is a powerful tool to investigate electrical discharge for plasma processing.<sup>19</sup> In plasma nitriding, OES is often used in the range of 300–900 nm in order to identify the active species,<sup>20–24</sup> and gas composition (i.e.,  $N_2/H_2$  ratio) achieves the best nitriding results.<sup>23,24</sup>

During a nitriding treatment of steels, species containing nitrogen in active form (atomic nitrogen, excited nitrogen molecules,  $NH_x$  radicals, etc.) adsorb onto surfaces and atomic nitrogen can thus diffuse into the steels.<sup>25</sup> These steps, still relatively little described in the literature, are very sensitive to the oxidizing state of the extreme surface. Following these steps, a solid solution of nitrogen or nitrides may form depending on the type of treated steels. The cleaning step is necessary in order to eliminate the superficial oxide layer that can be found on the surface of steels, particularly on stainless steels. In ASPN/DCPN, ionic bombardment is used to

ensure this cleanliness. As a matter of fact, when a nitriding reactor is open to place the samples to be treated, contaminants containing oxygen (water vapor and hydrocarbon) are adsorbed on the walls of the reactor. The desorption of the oxygen species liable to contaminate the surface of the parts to be nitrided will depend on many parameters, the main ones being the residence time, the temperature, and the size of the reactor.

The purpose of this paper is to study this critical aspect of the ASPN process. The cleaning step is an important phase of the nitriding treatment. This paper is devoted to the spectroscopic investigation of oxygen contamination. Nevertheless, oxygen lines are not observed in our conditions. For this reason, we propose to follow temporal evolution of  $NO-\gamma$  in the spectral range of 200–300 nm, as a tracer of oxygen contamination.

## II. MATERIALS AND METHOD

### A. Plasma reactor and pulsed DC power supply

Experiments have been conducted in an active screen plasma nitriding (ASPN) reactor described in Fig. 1. It consists of a cylindrical stainless steel chamber of 460 mm in diameter and 360 mm in height. The cathode is a stainless steel (AISI 304L) cylindric mesh screen of 340 mm in diameter and 220 mm in height placed in the center of the reactor and surrounding by a worktable ( $\varnothing = 24$  cm) where samples to be nitrided are placed. The mesh size is

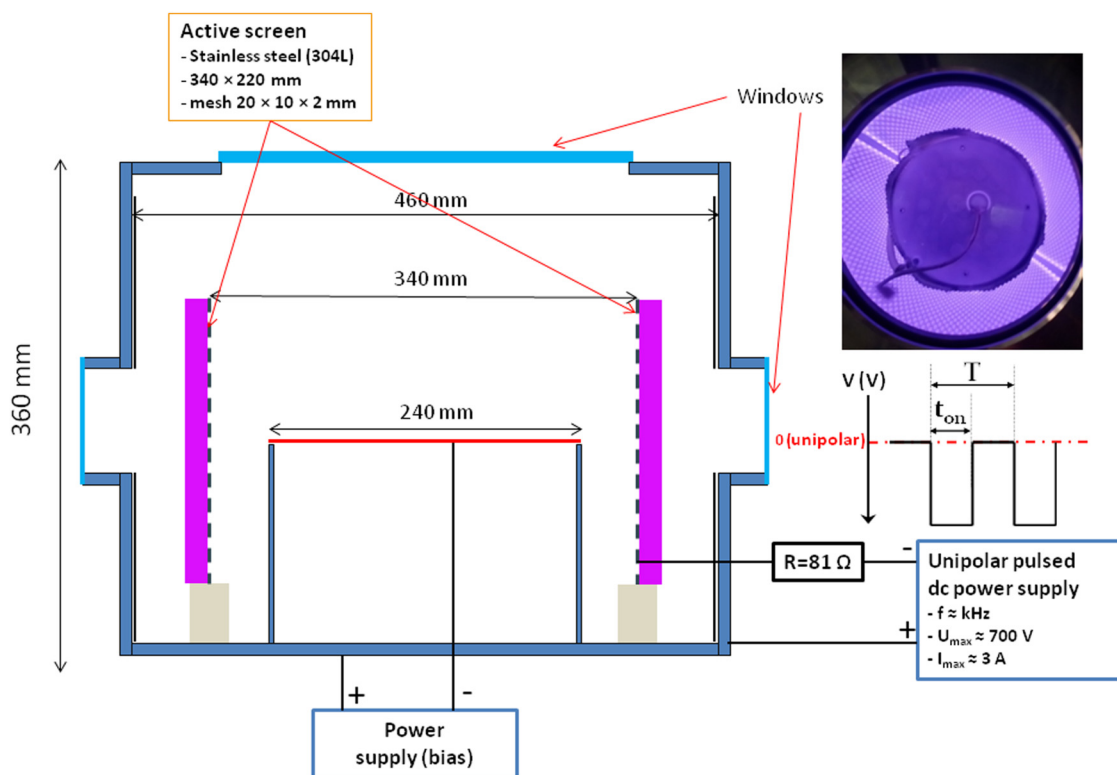


FIG. 1. Experimental setup.



$20 \times 10$  mm and the thickness is 2 mm. The inter-electrode distance (distance between the active screen and the wall reactor) is equal to 6 cm. In order to avoid overheating of the wall reactor, a water cooling system permits to reduce the temperature.

The cathodic screen is connected to a DC-pulse generator (SAIREM,  $V_{\max} = 700$  V,  $I_{\max} = 3$  A) with adjustable frequency (1–10 kHz) and a variable duty cycle. At the generator output, a charge resistance ( $81 \Omega$ ) was used to maintain a stable working point. Temporal evolution of the discharge current and voltage was measured as close as possible to the cathode with a Hall effect current probe (1147 A, Agilent, sensibility 0.1 V/A, 50 MHz bandpass) and voltage probe (N2771A, Agilent, High Voltage Probe 1000:1, 30 kV, 50 MHz bandpass), respectively. Typical electric discharge characteristics are depicted in Fig. 2. At the discharge ignition, current present peaks and tends to a constant value. Thereafter, we will only give the average value of current and voltage during  $t_{\text{on}}$  (between 300 and 500  $\mu\text{s}$ ) to facilitate their analysis. Temporal evolutions presented in Sec. III will be of a few hundred minutes, which represents the typical duration of a nitriding process.

The precursor gases ( $\text{N}_2$  and  $\text{H}_2$ ) are injected from the top of the reactor. The purity of gas is 99.999% for  $\text{N}_2$  and 99.9999% for  $\text{H}_2$ . Gas flow rates are regulated using mass flow controllers (Air Liquide, RDM-280). The total flow rate is fixed to 100 SCCM. The pressure inside the reactor is regulated by a rolling valve upstream a  $60 \text{ m}^3/\text{h}$  rotary pump and measured by a capacitive pressure sensor (LEYBOLD, CERAVAC CTR 100, pressure range  $1.3 \times 10^{-3}$  to 13 mbar). The limit vacuum is  $7 \times 10^{-3}$  mbar. The gas residence time was estimated to be 20 s. The temperature is measured by means of a type K thermocouple inserted in a metallic sample placed on the worktable in the center of the reactor.

## B. Optical emission spectroscopy

Active screen plasma emission is recorded through a quartz window in order to measure spectra in the range of 200–900 nm.

Two configurations are employed. In configuration 1, an optical fiber (OceanOptics, P50-2-UV-VIS) was used and plasma emission was imaged into the entrance slit of an echelle spectrometer (ANDOR, mechele 5000) coupled to an ICCD detector (iStar DH734). The exposure time was 50 ms with 100 accumulations. The spectral resolution is 0.1 nm at 500 nm. With this spectrometer, the whole spectrum is recorded at one time. In configuration 2, plasma emission was collected by an optical fiber (P600-2-SR, OceanOptics) with a transmission higher than 60% in the spectral range of 200–900 nm, and imaged into the entrance slit of a monochromator (TRIAx-550, Jobin-Yvon) coupled to an ICCD detector (Horiba i-Spectrum Two). The slit aperture was fixed to  $50 \mu\text{m}$ . The grating of the monochromator is blazed at 300 nm with 1800 grooves/mm. The dispersed light is recorded by means of a 16-bit intensified CCD with an intensifier gate width fixed to 50 ms and 200 accumulations. The spectral resolution of our system (spectrograph + ICCD) is 0.03 nm/pixel, which allows to distinguish the rotational structure of the first negative system of  $\text{N}_2^+$ . Configuration 1 was dedicated to monitor the temporal evolution of emitting species ( $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{NH}$ , ...) in the spectral range of 200–900 nm with a temporal resolution around 1 min and low sensitivity. The second configuration was used to monitor the temporal evolution of NO between 242 and 262 nm with higher sensitivity and spectral resolution.

## C. Experimental approach

Contamination of the plasma by oxygen-containing species during nitriding treatment was studied by following the plasma emission in a wide spectral range (200–900 nm) and measuring the electrical characteristics of the discharge. The inside of the reactor was exposed to ambient air for about 30 min; the relative humidity of the experimental room was about 40%. Then, the reactor was closed and pumped down to a pressure of  $3 \times 10^{-2}$  mbar. Finally, the reactor was filled with nitrogen and the power supply was

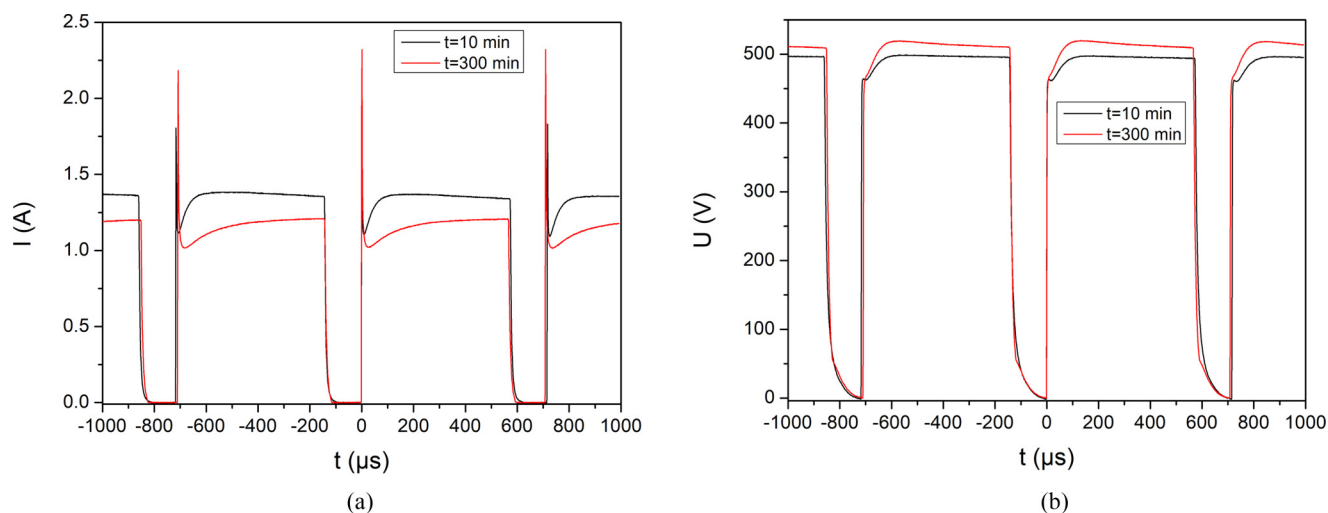
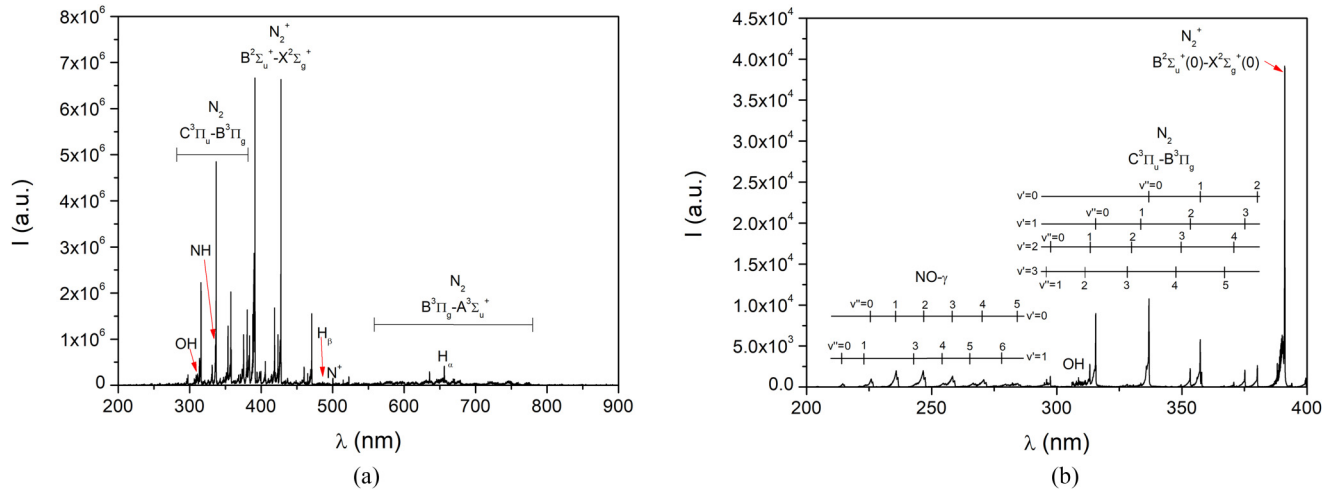


FIG. 2. Temporal evolution of discharge current (a) and voltage discharge (b) in a nitrogen plasma at 0.5 mbar.



**FIG. 3.** Emission spectrum of  $N_2$  discharge in the range of 200–900 nm (a) and 200–400 nm (b). The spectra were recorded at the beginning of the discharge (after venting).

turned on to switch on the plasma. The applied voltage output was fixed to  $-600$  V. The duration of the discharge and post-discharge was  $t_{on} = 570 \mu s$  and  $t_{off} = 150 \mu s$  ( $f \approx 1.4$  kHz), respectively.

### III. RESULTS

OES spectra measured in pure nitrogen at 0.5 mbar are presented in Fig. 3. The foremost observed transitions are presented in Table I. Three main categories of species can be identified:

- (1) Species related to the injected gas:  $N_2$ ,  $N_2^+$ ,  $N$ , and  $N^+$ . OES spectra are dominated by the  $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$  system (first negative system, FNS) of  $N_2^+$  and the  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$  system (second positive system, SPS) of  $N_2$ . The progression  $v' = 0-3$  of the second positive system and  $v' = 0-1$  for the first negative system is observed. Some atomic lines of  $N$  and  $N^+$  are also observed;
- (2) Species attributed to reactor contamination:  $NO$ ,  $OH$ ,  $NH$ , and  $H$ . Reactor contamination can originate from micro-leak, wall desorption, or the use of unclean gas. Progression  $v' = 0-1$  of  $NO-\gamma$  ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ ) is observed. The electronic transition  $A^3\Pi(0) - X^3\Sigma^+(0)$  of  $NH$  and  $A^2\Sigma^+(0) - X^2\Pi(0)$  of  $OH$  and  $H$  lines ( $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ , and  $H_\gamma$ ) is also identified. Please note that no oxygen lines can be observed;
- (3) Species related to the sputtering of the active screen mainly caused by nitrogen ions bombardment:  $Fe$  and  $Fe^+$ .

The temporal behavior of  $N_2$  and  $N_2^+$  peak intensities is depicted in Fig. 4(a) and appeared to be correlated to the electrical characteristics [Fig. 5(a)] rather than to the substrate temperature [Fig. 5(b)]. Between 0 and 40 min, emission intensities of both species rapidly decrease and slightly afterward. The characteristic

**TABLE I.** List of the most intense transitions observed in the screen plasma by OES. FNS: first negative system, FPS: second positive system.

| Species    | Transition                                                  | Line position (nm) | Emission system        |
|------------|-------------------------------------------------------------|--------------------|------------------------|
| Fe         | $x^5F^0(5) \rightarrow a^5D(4)$                             | 248.327            |                        |
| $Fe^+$     | $Z^6D^0(9/2) \rightarrow a^6D(9/2)$                         | 259.94             |                        |
| $H_\gamma$ | $n = 5 \rightarrow n = 2$                                   | 434.05             | Balmer                 |
| $H_\beta$  | $n = 4 \rightarrow n = 2$                                   | 486.13             |                        |
| $H_\alpha$ | $n = 3 \rightarrow n = 2$                                   | 656.62             |                        |
| $N$        | $4P^0(1/2) \rightarrow 4P(1/2)$                             | 820.036            | Fourth positive system |
|            | $4P^0(3/2) \rightarrow 4P(3/2)$                             | 821.072            |                        |
|            | $4P^0(5/2) \rightarrow 4P(5/2)$                             | 821.65             |                        |
|            | $4P^0(1/2) \rightarrow 4P(3/2)$                             | 822.314            |                        |
| $N^+$      | $3F^0(3) \rightarrow 3D(2)$                                 | 500.15             |                        |
|            | $3F^0(4) \rightarrow 3D(3)$                                 | 500.51             |                        |
| $N_2^+$    | $B^2\Sigma_u^+(v'' = 0) \rightarrow X^2\Sigma_g^+(v'' = 0)$ | 391.44             | FNS                    |
| $N_2$      | $C^3\Pi_u(v' = 0) \rightarrow B^3\Pi_g(v'' = 2)$            | 380.49             | FPS                    |
|            | $D^3\Sigma_u^+(v' = 0) \rightarrow B^3\Pi_g(v'' = 0)$       | 225.71             | Fourth positive system |
|            | $D^3\Sigma_u^+(v' = 0) \rightarrow B^3\Pi_g(v'' = 1)$       | 234.75             |                        |
|            | $D^3\Sigma_u^+(v' = 0) \rightarrow B^3\Pi_g(v'' = 2)$       | 244.40             |                        |
|            | $D^3\Sigma_u^+(v' = 0) \rightarrow B^3\Pi_g(v'' = 3)$       | 254.66             |                        |
|            | $D^3\Sigma_u^+(v' = 0) \rightarrow B^3\Pi_g(v'' = 4)$       | 265.58             |                        |
|            | $D^3\Sigma_u^+(v' = 0) \rightarrow B^3\Pi_g(v'' = 5)$       | 277.28             |                        |
|            | $D^3\Sigma_u^+(v' = 0) \rightarrow B^3\Pi_g(v'' = 6)$       | 289.81             | Angstrom system        |
| $NH$       | $A^3\Pi(v' = 0) \rightarrow X^3\Sigma^+(v'' = 0)$           | 336.01             |                        |
| $OH$       | $A^2\Sigma^+(v' = 0) \rightarrow X^2\Pi(v'' = 0)$           | 306.36             | $\gamma$ system        |
| $NO$       | $A^2\Sigma^+(v' = 0) \rightarrow X^2\Pi(v'' = 2)$           | 247.87             |                        |

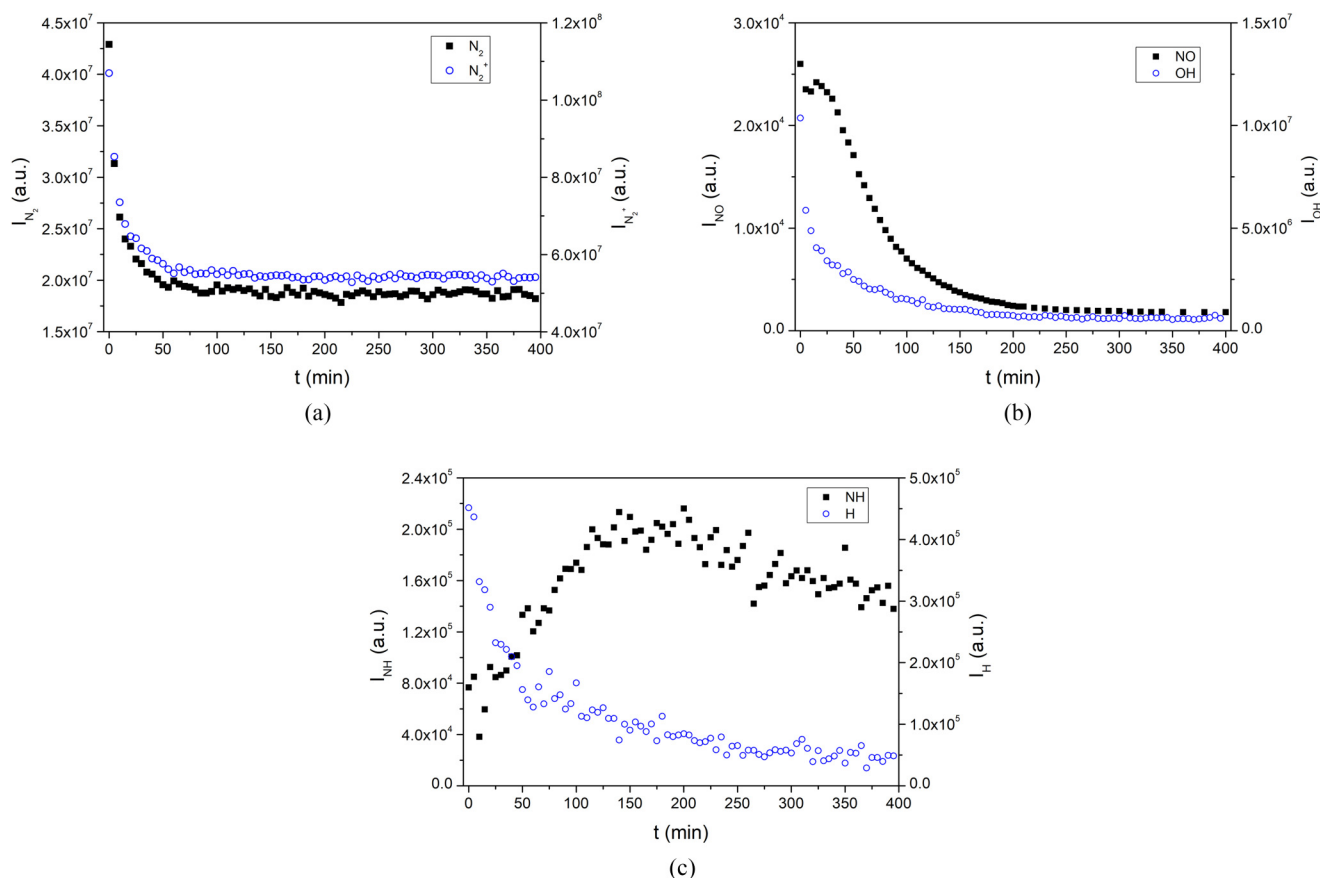
time of both species is close to 10 min.  $N_2$  and  $N_2^+$  emission intensity remains constant for a time higher than 100 min. Time evolutions for N and  $N^+$ , not shown here, are similar.

The temporal evolution of emission intensity of NO  $\gamma$ -band (0,2) and OH [ $A^2\Sigma^+(0)-X^2\Pi(0)$  band] is depicted in Fig. 4(b). It shows that NO and OH emissions have different dynamics. Indeed, OH emission rapidly decreases with time, whereas NO emission intensity remains constant during the first 35 min. and then decreases when the temperature inside the reactor (measured at the center of the reactor) becomes higher than 100 °C. The curve fitting with a single exponential decay function of NO\* and OH\* temporal behavior gives a characteristic time of 57 and 50 min, respectively. The fact that NO\* and OH\* emission intensity is still observable for long times is probably due to a micro-leak. The leakage rate was estimated to be 0.06 sccm.

The emission intensity evolutions as a function of time from the starting of the discharge are presented for NH\* and  $H_\alpha$  in Fig. 4(c). NH emission increases up to 125 min and remains relatively constant afterward. H was found to decrease with a characteristic time close to 50 min.

Temporal behaviors of emission intensity of iron species (Fe and  $Fe^+$ ) are also investigated (cf. Fig. 6). It was found that emission of Fe and  $Fe^+$  (not shown here) seems to be correlated to the NO temporal behavior. Indeed, iron species emission increases up to 250 min when NO decreases and remains constant afterward.

The emission spectra recorded between 242 and 262 nm are presented in Figs. 7(a) and 7(b), respectively, 50 and 340 min. after the beginning of the discharge. The spectrum measured at 50 min. consists of the NO- $\gamma$  bands and it is challenging to detect iron lines [Fig. 7(a)]. Over time, NO- $\gamma$  emission bands decrease. The  $N_2$  fourth positive system ( $D^3\Sigma_u^+-B^3\Pi_g$ ) is clearly observable but strongly interferes with NO- $\gamma$  emission. This system is easier to be observed only after 200 min. To our knowledge, only a few observations of the fourth positive system of  $N_2$  have been already reported in radiofrequency<sup>26</sup> and microwave discharge<sup>26,27</sup> around 10 mbar. However, no spectrum is shown in these papers. Only the  $v'=0$  level can be observed as already reported by Filippelli *et al.*<sup>28</sup> in electron-impact excitation measurements. However, the  $v'=1-3$  levels have been observed by high-resolution near-infrared diode



**FIG. 4.** Temporal evolution of the emission intensity of the  $N_2^+-(0,0)$  band of the FNS (blue circle) and of  $N_2-(0,2)$  band of the SPS (black square) (a) and NO- $\gamma$ (0,2) band and OH (b) and  $H_\alpha$  and NH (c). The spectra were recorded at the beginning of the discharge (after venting).

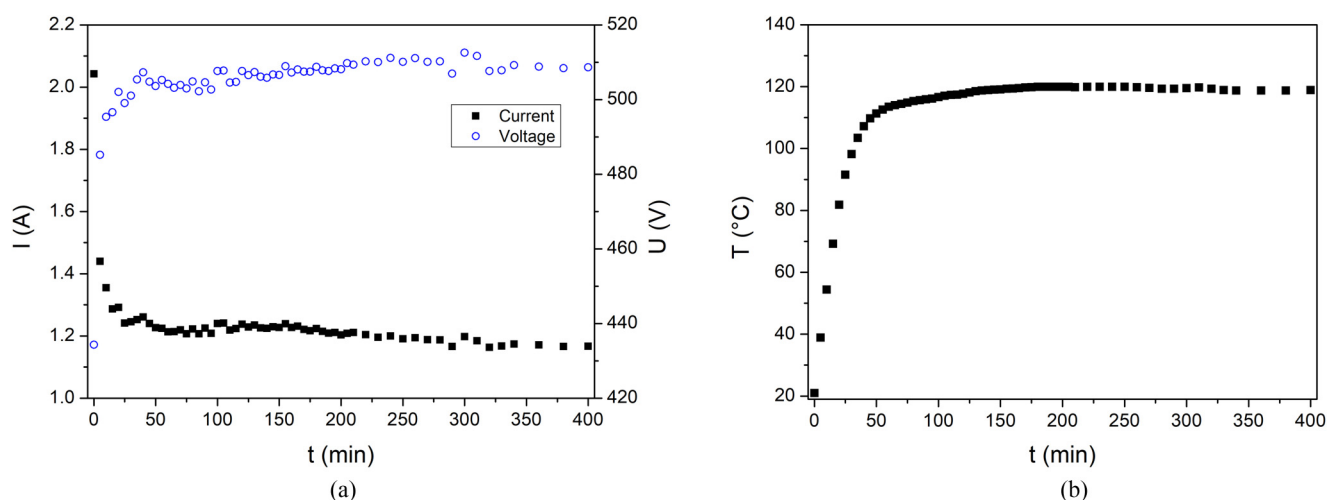


FIG. 5. Temporal evolution of the current and voltage discharge (a) and temperature measured at the center of the reactor (b).

laser absorption spectroscopy through the  $E^3\Sigma_g^+(v'' = 1 - 3)$  states.<sup>29</sup> It must be noted that the spectral resolution of our system does not allow us to resolve the rotational structure of the fourth positive system because each band is composed of five principal heads closely spaced.<sup>30</sup>

If the nitrogen plasma is switched off once the transient decontamination regime has passed, it is again possible to observe the fourth positive of nitrogen if a nitrogen plasma is switched on again. This remains valid as long as the reactor is not opened.

After opening the reactor to air, emission spectra were measured between 242 and 262 nm for a gas mixture composed of 80%  $N_2$ –20%  $H_2$ . The same voltage (–600 V) and total pressure (0.5 mbar) as in the case of pure nitrogen were used (Fig. 8). Figure 8(a) presents emission spectra recorded at the early beginning of discharge and 10 min. after the beginning of the discharge. The temporal evolution of NO intensity is presented in Fig. 8(b). In contrast to the case of pure nitrogen plasma, the fourth positive system appears at the beginning of the discharge and rapidly decreases (after 6 min). When hydrogen was removed after 90 min (pure nitrogen discharge), emission bands of NO appear and decrease with a very long characteristic time (75 min). This observation proves that the reactor was not clean at the beginning of the discharge; hydrogen probably prevents NO production, and so it is impossible to conclude the contamination state of the reactor.

## IV. DISCUSSION

### A. Contamination of nitrogen plasmas

The walls of the reactor as well as the grid are made of stainless steel and it is known that water vapor adsorbs therein at ambient temperature when the reactor is vented to air.<sup>16,17</sup> Once under vacuum, the main species that desorb from stainless steels are  $H_2$ ,  $H_2O$ , and CO.<sup>16,17</sup> The desorption rate of these species depends on a large number of parameters, the main ones being the pressure, the pumping speed in the reactor, and the temperature of

the surfaces. Studies concerning the desorption of water vapor on stainless steels show that there are different types of adsorption sites associated with different activation energies. At room temperature, there are mainly two types of adsorption sites. The first has a low activation energy (0.3 eV) and leads to desorption of  $H_2$  controlled by the slow diffusion of hydrogen atoms inside stainless steel.<sup>31</sup> The second are chemisorption sites associated with much higher activation energies: 1.4 eV for Ishikawa and Yoshimura<sup>31</sup> and 2 eV for Joly *et al.*<sup>32</sup> On these sites, hydroxyl groups would be chemisorbed, which would give water vapor on desorbing. Thus, for temperatures below 250 °C, it is hydrogen which is the predominant species during desorption, while it is water vapor and carbon monoxide which are the predominant species for higher temperatures.<sup>31</sup> The influence of plasmas on the outgassing of stainless steels is not well documented.<sup>16,17</sup> Shin *et al.*<sup>17</sup> have shown that treatment with atomic hydrogen makes it possible to reduce the outgassing of  $H_2O$  and CO. Itoh *et al.*<sup>16</sup> have shown that treatment with argon plasma makes it possible to greatly decrease the quantity of  $H_2O$  desorbed but increases the quantity of  $H_2$  in the reactor. They explain this production of  $H_2$  by the dissociation of water vapor in the argon plasma. Such hydrogen outgassing has been observed in a titanium deposition process operating under a primary vacuum in a large volume stainless steel reactor (0.14 m<sup>3</sup>).<sup>33</sup> In argon plasma, the only contaminant detected by OES is hydrogen (via the  $H_\alpha$  line).<sup>33</sup> Depending on the power applied to the cathode, it takes between 100 and 300 min. to no longer observe this line in the plasma. It is interesting to note that our observations are very reproducible whatever the opening time of the reactor (from 30 min to several hours).<sup>33</sup>

It is not easy to estimate the temperature of the wall as well as that of the grids. However, we can assume that the temperature measured on a substrate placed at the center of the reactor is close to those of the walls. For the screen, it can be estimated to be above 500 °C with reference to the temperature of the cathodes subjected to similar voltages and currents in the DCPN processes. Based on

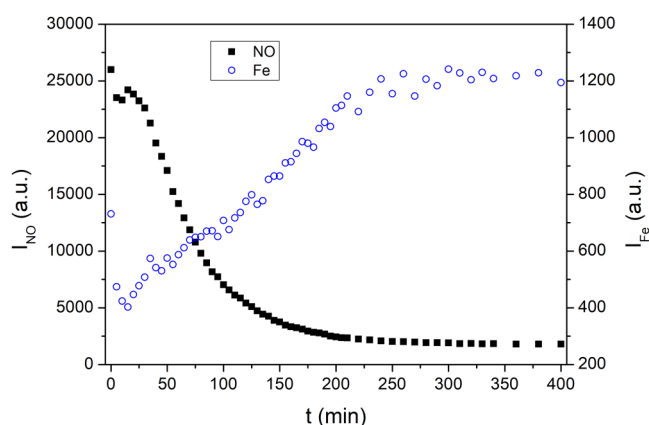


FIG. 6. Temporal evolution of the emission intensity of Fe and NO- $\gamma(0,2)$ . The spectra were recorded at the beginning of the discharge (after venting).

the literature data for outgassing mechanisms under the influence of temperature, we can assume that hydrogen and water vapor desorb from the grids while the walls would only be the source of hydrogen. The decrease in the intensity of the emission lines of species containing only nitrogen is mainly explained by the strong variations in the electrical parameters during this step. Indeed, during this first period (cf. Fig. 4), the composition of the gas varies enormously because of the slowness of the degassing which results from the thermal equilibrium of the reactor. However, thermal outgassing cannot fully explain our experimental results. Indeed, hydrogen lines emission is continuously decreasing whereas it should increase at least at the beginning of the desorption process as observed by Czerwiec *et al.*<sup>33</sup> It is interesting to note that the NH line intensity first increases. Hence, some reactive nitrogen species

like N, vibrationally excited species  $N_2(v)$ , or metastable states of  $N_2$  must be probably involved in surface reactions with the OH radicals resulting from the adsorption of water on stainless steel. Such surface reactions would be able to produce NO and NH from the water vapor adsorbed on the wall or on the screen.

The continuous increase in iron emission during the first three stages leads us to believe that the preponderant surface in these surface reactions must be the grid itself. It is indeed from the grid that the iron atoms are sputtered. It is very probable that oxides form at the surface of the active screen, thus limiting the iron sputtering efficiency. As the possibility to observe the fourth positive system of  $N_2$ , obtaining stable iron emission over time could be a potential indicator of cleanliness of the reactor.

One very important thing that should not be forgotten is the fact the discharge is periodically cut off. In plasma nitriding processes, the pulsed unipolar power supply allows a periodic cutting of the discharge in order to prevent electric arcs from developing. Long duration arcs can deteriorate the active screen in the ASPN process. Active nitrogen species can react on surfaces with adsorbed oxygen species only during the part of the cycle during which voltage is applied to the active screen. In the temporal post-discharge ( $t_{off}$ ), the active nitrogen species disappear quite quickly during this period and no longer react with the species adsorbed on the surfaces. The time for this cutoff is short enough not to have any influence on the temperature of the walls and the screen. Thus, the thermal desorption of the species containing oxygen and hydrogen continues during the cutoff period. The reactivation of the plasma, therefore, takes place in a polluted atmosphere at the end of each electrical cycle.

## B. The $D^3\Sigma_u^+$ state of $N_2$ : Observations and population mechanisms

As presented before, the fourth positive system seems to be correlated to the reactor cleanliness, by contrast to the emission

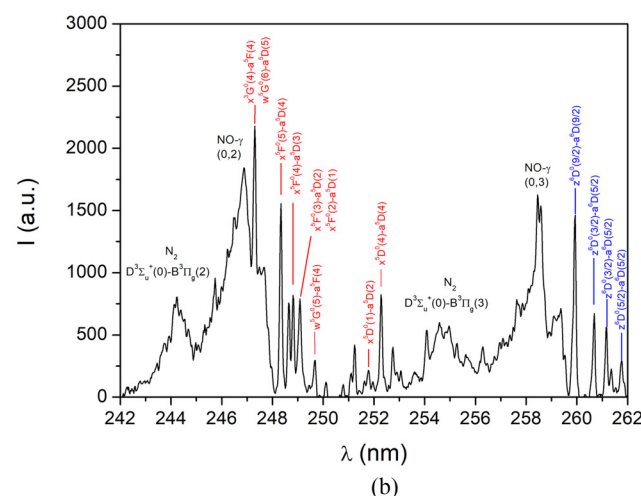
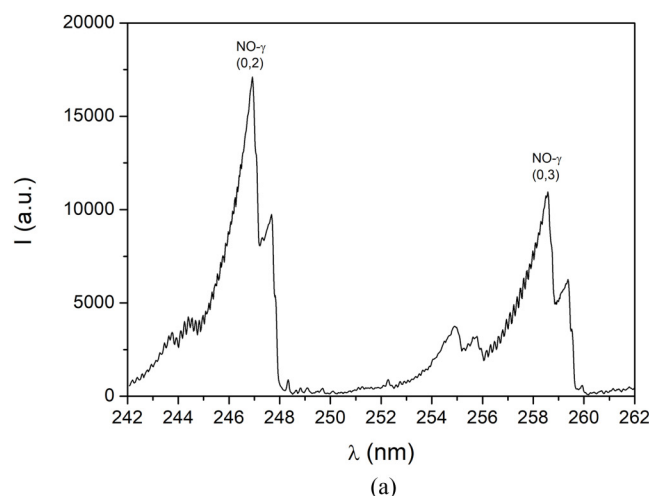
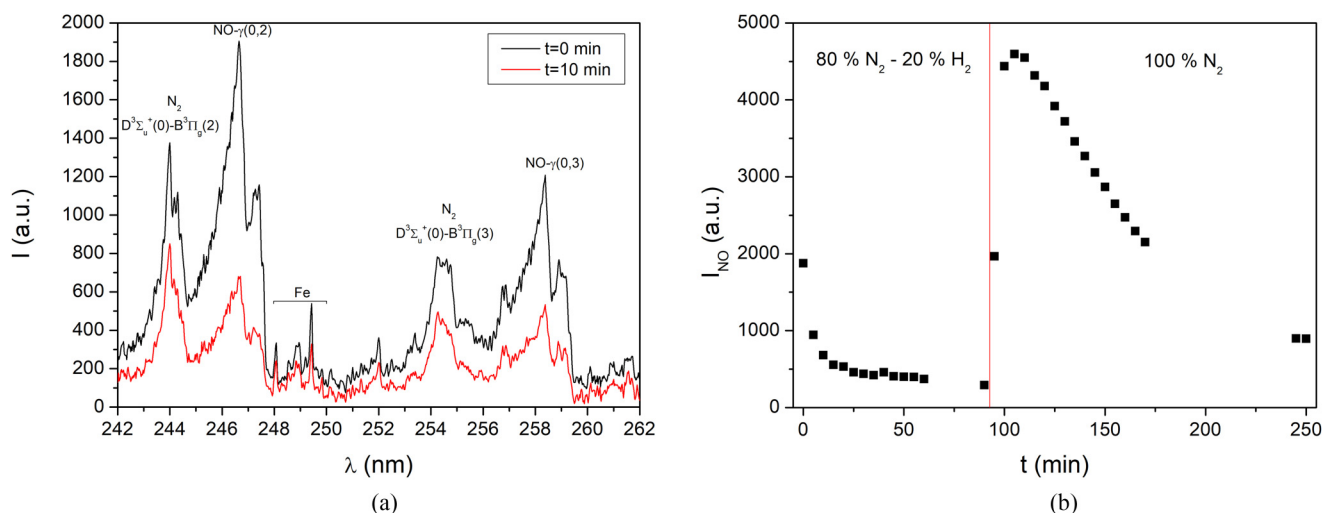


FIG. 7. Emission spectra of nitrogen plasma in the spectral range of 242–262 nm under unclean (a) and clean (b) conditions at 0.5 mbar.

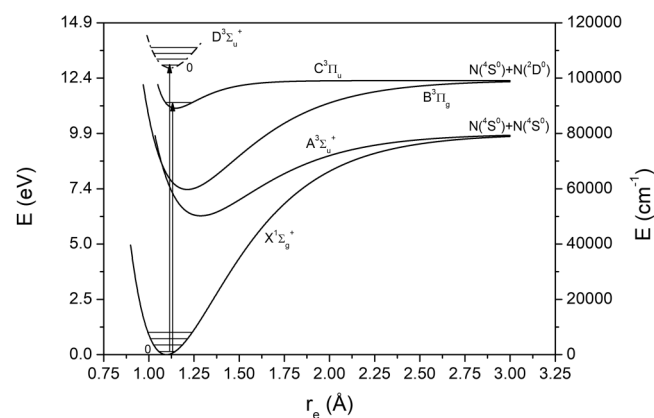




**FIG. 8.** (a) Emission spectra recorded in the range of 242–262 nm for a gas mixture composed of 80%  $N_2$ –20%  $H_2$  at 0.5 mbar. The spectra were recorded at the beginning of the discharge (after venting). (b) Temporal evolution of NO- $\gamma(0,2)$  band intensity in 80%  $N_2$ –20%  $H_2$  plasma following by pure nitrogen discharge without venting.

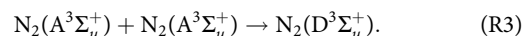
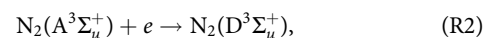
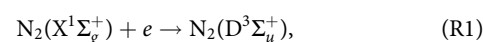
bands of NO, which are clearly linked to reactor contamination. During the decontamination phase, the decrease in NO emission intensity reveals the fourth positive system. At this moment, it could be interesting to study the population mechanisms of both excited species (NO and  $N_2$ ).

In this case of NO emission, it could be supposed that NO excited state ( $A^2\Sigma^+$  at about 5.5 eV) is produced by a direct electronic impact. Electrical characteristics [cf. Fig. 5(a)] are relatively constants; it can be assumed that emission intensity is proportional to the NO concentration.



**FIG. 9.** Potential energy curves for  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $B^3\Pi_g$ ,  $C^3\Pi_u$ , and  $D^3\Sigma_u^+$  states of  $N_2$ . Potential curves are calculated assuming Morse potential and by using spectroscopic constants given by Lofthus and Krupenie<sup>31</sup> for  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A^3\Sigma_u^+$ , and  $B^3\Pi_g$ ,  $C^3\Pi_u$  and by Lewis *et al.* for  $D^3\Sigma_u^+$ .<sup>30</sup>

For the case of the fourth positive system, population mechanisms remain relatively unknown. Figure 9 presents the potential energy curves of the  $N_2$  electronic state observed in ASPN plasma. Potential curves are calculated assuming Morse potential and by using spectroscopic constants given by Lofthus and Krupenie<sup>30</sup> for  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A^3\Sigma_u^+$ , and  $B^3\Pi_g$ ,  $C^3\Pi_u$  and by Lewis *et al.* for  $D^3\Sigma_u^+$ .<sup>29</sup>  $D^3\Sigma_u^+$  is shown in dashed line, because the potential curve is not well known. As depicted in Fig. 9, this state requires 14 eV to be populated from the ground state. The origin of populating the  $D^3\Sigma_u^+$  state asks question. Several mechanisms can be considered such as excitation by electronic impact from the fundamental state (R1) and from the metastable state  $A^3\Sigma_u^+$  (R2) and by pooling reaction (R3).



The production of  $N_2(D^3\Sigma_u^+)$  by the pooling reaction is unlikely as the energy difference between A and D states (6 eV) is larger than the energy of A state (cf. Fig. 9). A production by electronic impact from the metastable state of  $N_2$  (cf. R2) is also unlikely because (i) the density of state  $A^3\Sigma_u^+$  is in the range of  $10^{11}$ – $10^{12}$  molecules  $cm^{-3}$  (see Ref. 34) and (ii) according to Franck–Condon principle, electronic transitions are promoted between state which inter-molecular distance does not suffer large change, which is not the case of  $A^3\Sigma_u^+$  and  $D^3\Sigma_u^+$  state with, respectively, 1.286 56 and 1.1081 Å [potential curve is not well known, but  $r_e$  was estimated from the relationship given by Lofthus and Krupenie:  $r_e(cm^{-1}) = 1.551\,677\,86\sqrt{1/B_e}$ , with  $B_e(cm^{-1})$  being the

equilibrium rotational constant,  $B_e = 1.961 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>30</sup> On the contrary, X ( $1.097\,696\,8 \text{ Å}^{30}$ ) and D states own a similar intermolecular distance. Hence, the production of  $\text{N}_2(\text{D}^3\Sigma_u^+)$  from  $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$  by electron-impact excitation appears likely, suggesting an electron population with at least 14 eV. Absolute optical-emission function for the fourth positive system band ( $0, v''$ ) is given by Filippelli *et al.*<sup>28</sup> They found that D-B emission reaches a maximum for  $14.1 \pm 0.3 \text{ eV}$  just after the threshold energy and excitation cross section from  $\text{X}(v''=0)$  to  $\text{D}(v'=0)$  equal to  $1.27 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ .

If we assume that electrical characteristics and  $\text{N}_2$  concentration are constants, the emission intensity of the fourth positive system remains also constant during the decontamination process. Observation of this system is linked to the NO decrease due to the reactor decontamination. We can conclude that the fourth positive system is a good cleanliness indicator in pure nitrogen discharge.

## V. CONCLUSION

In the present paper, contamination by oxygen species was observed in pure nitrogen through the observation of NO- $\gamma$  in the so-called active screen plasma nitriding process operating under the pulsed unipolar power supply. This contamination was observed by OES when the discharge is initiated in pure nitrogen immediately after venting the reactor. The temporal evolution of the emission intensity of  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2^+$ , NO, OH, H, NH, and Fe species was monitored in the spectral range of 200–900 nm. Observation of the fourth positive system of  $\text{N}_2$  (only the  $v'=0$  progression) and NO- $\gamma$  bands in  $\text{N}_2$  plasmas was reported. To our knowledge, the fourth positive system of  $\text{N}_2$  was not yet observed in such plasmas applied to nitriding.

It was found that the emission of oxygen-containing species (NO and OH) decreases with time, while Fe emission intensity increases with time. Contamination of the reactor surfaces results from water vapor adsorption during reactor venting in order to place the samples to be nitrided. Desorption can be different from the active screen and from the wall, because of temperature differences: higher than 500 °C on the active screen and around 100 °C on the sample placed on the center. The result is a long decay of the NO- $\gamma$  band emission. After decontamination, the fourth positive system of  $\text{N}_2$  could be observed. Such a not commonly observed system can be used as a tool to control reactor cleanliness in pure nitrogen discharge for nitriding applications. Emission of iron lines consequential to active screen sputtering was found to be correlated to the evolution of the NO- $\gamma$  system. This is due to the removal of oxide pollution by ions bombardment of the cathodic screen. A way to test the cleanliness of the reactor could be to realize pure nitrogen plasma and to verify that NO- $\gamma$  bands were not observed. Following this test, hydrogen could be introduced into the mixture and treatment begins in a clean atmosphere.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was performed in the frame of the research project RESEM 2020, managed by the Institut de Recherche Technologique Matériaux Métallurgie Procédés (IRT M2P), and financially supported by the French program Plan d'Investissement d'Avenir (PIA). We acknowledge G. Cernogora of LATMOS laboratory,

Université de Versailles Saint Quentin en Yvelines, for his help in understanding the population mechanism of  $\text{N}_2(\text{D}^3\Sigma_u^+)$ .

## DATA AVAILABILITY

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

## REFERENCE

- 1S. Li, J. Medrano Jimenez, V. Hessel, and F. Gallucci, *Processes* **6**, 248 (2018).
- 2P. Peng, C. Schiappacasse, N. Zhou, M. Addy, Y. Cheng, Y. Zhang, K. Ding, Y. Wang, P. Chen, and R. Ruan, *ChemSusChem* **12**, 3702 (2019).
- 3L. Lin, H. Xu, H. Gao, X. Zhu, and V. Hessel, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53**, 133001 (2020).
- 4E. Rolinski, "Plasma assisted nitriding and nitrocarburizing of steel and other ferrous alloys," in *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, edited by E. J. Mittemeijer and M. A. J. Somers (Woodhead Publishing, 2014), p. 413.
- 5A. Pavlik, G. Marcos, M. Coulbaly, M. Vincent, T. Czerwicz, and T. Philippon, *Tribol. Int.* **146**, 106232 (2020).
- 6T. Czerwicz, H. Michel, and E. Bergmann, *Surf. Coat. Technol.* **108–109**, 182 (1998).
- 7J.-P. Lebrun, in *Proceedings of 10th International Congress IFHTSE* (Brighton, UK, 1996), p. 169.
- 8J. Georges, U.S. patent 5,989,363 (November 23, 1999).
- 9J. Georges, *Heat Treat. Met.* **28**, 33 (2001).
- 10H.-J. Spies, I. Burlacov, K. Börner, and H. Biermann, *Int. Heat Treat. Surf. Eng.* **8**, 1 (2014).
- 11C. X. Li, *Surf. Eng.* **26**, 135 (2010).
- 12S. Corujeira Gallo and H. Dong, *Surf. Coat. Technol.* **203**, 3669 (2009).
- 13I. Burlacov, K. Börner, H.-J. Spies, H. Biermann, D. Lopatik, H. Zimmermann, and J. Röpkke, *Surf. Coat. Technol.* **206**, 3955 (2012).
- 14D. Kovács, J. Dobránszky, and A. Bonyár, *Results Phys.* **12**, 1311 (2019).
- 15A. Nishimoto, K. Nagatsuka, R. Narita, H. Nii, and K. Akamatsu, *J. ASTM Int.* **8**, 103286 (2011).
- 16A. Itoh, Y. Ishikawa, and Y. Kawabe, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 2421 (1988).
- 17Y. H. Shin, K. J. Lee, and K. H. Chung, *Vacuum* **47**, 679 (1996).
- 18D. Kovács, J. Dobránszky, T. Fodor, V. Takáts, and A. Bonyár, *Surf. Coat. Technol.* **394**, 125638 (2020).
- 19D. L. Crineta, U. Czarnetzki, S. Iordanova, I. Koleva, and D. Luggenhölscher, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 045208 (2009).
- 20J. Walkowicz, *Surf. Coat. Technol.* **174–175**, 1211 (2003).
- 21K. S. Suraj, P. Bharathi, V. Prahlad, and S. Mukherjee, *Surf. Coat. Technol.* **202**, 301 (2007).
- 22L. Petitjean and A. Ricard, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **17**, 919 (1984).
- 23M. Hannemann, S. Hamann, I. Burlacov, K. Börner, H.-J. Spies, and J. Röpkke, *Surf. Coat. Technol.* **235**, 561 (2013).
- 24S. Hamann, K. Börner, I. Burlacov, H.-J. Spies, and J. Röpkke, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, 345204 (2015).
- 25H. Michel, T. Czerwicz, M. Gantois, D. Ablitzer, and A. Ricard, *Surf. Coat. Technol.* **72**, 103 (1995).
- 26H. Uyama and O. Matsumoto, *Plasma Chem. Plasma Process.* **9**, 13 (1989).
- 27O. Matsumoto, M. Konuma, and Y. Kanzaki, *J. Less Common Met.* **84**, 157 (1982).
- 28A. R. Filippelli, S. Chung, and C. Lin Chun, *Phys. Rev. A* **29**, 1709 (1984).
- 29B. R. Lewis, K. G. H. Baldwin, A. N. Heays, S. T. Gibson, J. P. Sprengers, W. Ubachs, and M. Fujitake, *J. Chem. Phys.* **129**, 204303 (2008).
- 30A. Lofthus and P. H. Krupenie, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **6**, 113 (1977).
- 31Y. Ishikawa and T. Yoshimura, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 1847 (1995).
- 32J. P. Joly, F. Gaillard, E. Peillex, and M. Romand, *Vacuum* **59**, 854 (2000).
- 33T. Czerwicz, K. Anoun, M. Remy, and H. Michel, *Mater. Sci. Eng. A* **139**, 276 (1991).
- 34A. Ricard, *Plasma Reactifs* (SFV Editions, 1995).





# Stainless steel patterning by combination of micro-patterning and driven strain produced by plasma assisted nitriding

Gregory Marcos<sup>a,\*</sup>, Stephane Guilet<sup>b</sup>, Franck Cleymand<sup>a</sup>, Tony Thiriet<sup>a</sup>, Thierry Czerwec<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut Jean Lamour, Ecole des Mines de Nancy, Parc de Saurupt, CNRS UMR 7198, CS 14234, 54042 NANCY Cedex, France

<sup>b</sup> Laboratoire de Photonique et de Nanostructures, CNRS UPR 20, Centrale de Technologie - Procédés Plasmas, Site Alcatel de Marcoussis, Route de Nozay, 91 460 MARCOUSSIS, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 20 September 2010

Accepted in revised form 10 January 2011

Available online 20 January 2011

### Keywords:

Patterning

Nitriding

Strain

Stainless steel

Stress

## ABSTRACT

Plasma-assisted nitriding treatments on austenitic stainless steel at low temperature produce the so called “expanded austenite”. The expansion of the nitrided layer that occurs from the initial surface of the substrate in a direction perpendicular to the surface is used here as a mean to produce patterned surfaces by selective nitrogen diffusion through masks. Using grids, a network of well defined square dots can be obtained. In this communication, the results of nitriding treatments on austenitic stainless steel substrates previously covered by a patterned silicon oxide layer are presented. The interactions mechanisms at the interface between fixed silicon oxide mask with several different shapes (circular and square dots) and the expanded austenite are also described. The role of nitrogen diffusion, consistent with the experimental conditions and the mask characteristics, is shown to be very important. Depending on the size of the dots, it leads to a simple uniform mask deformation or to a significant mask deformation with strong distortions at the edges. This phenomenon is noted as a toroidal-shell shape distortion. Optical cross-section seems to prove that it is only the result of the vertical force due to the austenite expansion induced by nitrogen diffusion just under the mask edges.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Thermochemical diffusion treatments such as nitriding, carburizing and nitrocarburizing are commonly used to improve surface properties of austenitic stainless steels [1]. These materials are of great technological interest in industries like aeronautic where corrosion resistance and toughness are primary requirement. Even if the debate is still open, it is now well accepted by the scientific community that below 420 °C, a plasma-assisted nitriding (PAN) treatment of austenitic stainless steel forms a peculiar phase usually called expanded austenite and noted  $\gamma_N$  in this communication. The  $\gamma_N$  phase is a metastable nitrogen supersaturated solid solution with a disordered fcc structure and a distorted crystal lattice [2]. Appearing from the surface towards the bulk according to nitrogen diffusion, this phase is hard and wear resistant. The good tribological properties are due to the high nitrogen content (from 20 to 35 at.%) which is possible to introduce in the nitrided layer, inducing high compressive residual stresses (from 1 to 5 GPa).

Recently, novel perspectives were found to use PAN treatment as a mean to perform surface patterning [3]. Surface patterning or surface texturing is a very active field of research according to many applications such as wetting [4,5], adhesion [6], self-cleaning [7] or tribological performances [8,9]. In this innovative approach, extrusion

phenomenon of expanded austenite through a mask allows obtaining networks of dots. But the result is strongly dependant on mask properties (well adherent/not adherent, size features and geometry) and experimental conditions. These interactions between mask and expanded austenite are the subject of this paper.

## 2. Experimental set-up and characterisation techniques

Samples used in this communication are AISI 316L stainless steel cylinders (13 wt.% Ni, 17 wt.% Cr, 67 wt.% Fe, 2 wt.% Mo, 0.5 wt.% Si, 0.2 wt.% Mn, and 0.02 wt.% C) cut from a cylindrical rod (20 mm of diameter) and with a thickness of 5 mm. Table 1 summarizes the experimental conditions used to perform PAN treatments. C1 employs a pulsed direct current glow discharge (GD) system working under rough vacuum [10]. For C2 and C3, a multi-dipolar electron cyclotron resonance system (MDECR) was used [11]. Profiles of the treated surfaces are done using a SURFASCAN 3S profilometer. Data analysis using the Mountains Map© software provides roughness parameters according to the norm ISO 4287:1997. The atomic force microscope (AFM) images presented in this paper were obtained by a Veeco device. Images have been taken in retrace direction and no significant effects have been noticed in relation with the scanning direction. Images were taken in intermittent contact mode (also called tapping® mode) and the results are presented in height mode.

The main steps of process 1 for surface patterning are the following ones (see ref [3] for the complete protocol). A copper TEM grid is simply put (not stuck) on a sample polished to a mirror-like finish

\* Corresponding author.

E-mail address: [gregory.marcos@ijl.nancy-universite.fr](mailto:gregory.marcos@ijl.nancy-universite.fr) (G. Marcos).

**Table 1**  
Experimental conditions.

| Condition | Nitriding device    | Gas mixture                            | Pressure (Pa) | Temperature (°C) | Substrate bias (V) | Duration (h.) |
|-----------|---------------------|----------------------------------------|---------------|------------------|--------------------|---------------|
| C1        | Pulsed dc discharge | 90% N <sub>2</sub> –10% H <sub>2</sub> | 300           | 450              | –490 to –500       | 0.5 to 8      |
| C2        | MDECR               | 60% N <sub>2</sub> –40% H <sub>2</sub> | 5.75          | 400              | –50                | 1             |
| C3        | MDECR               | 90% N <sub>2</sub> –10% H <sub>2</sub> | 2             | 410              | Floating           | 4             |

(diamond 3 µm). The PAN treatment is realized in a MDECR plasma reactor in experimental conditions C2 (Table 1).

The main steps of process 2 for surface patterning are the following. In a clean room, plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) technology was used for deposition of a 500 nm thick silicon oxide layer on AISI 316L samples previously mirror like polished and cleaned in methanol. On this silicon oxide layer, a 1.4 µm thick AZ5214 photoresist was deposited by spin-coating. A specific mask containing different features (large squares of 200 µm and series of circular discs with different diameters from 3 to 15 µm) was used to perform UV photolithography. A step of dry etching of the silicon layer through the thus patterned photoresist was performed in a SF<sub>6</sub>/CHF<sub>3</sub> plasma mixture. At the end, the residual photoresist was removed in oxygen plasma cleaning. The PAN treatment is realized in a MDECR plasma reactor in experimental conditions C3 (Table 1).

### 3. From surface deformation to surface patterning

The evolutions of some roughness parameters ( $R_t$ ,  $R_p$  and  $R_v$ ) is represented in Fig. 1 as a function of the square roots of nitriding time. These experimental data have been obtained in pulsed dc plasma nitriding, however similar results are also gained from MDECR nitriding experiments. The three roughness parameters linearly increase with the square roots of nitriding time. This is the signature of a progressive transformation of the surface state, according to the thermochemical diffusion process. This evolution is well visible on the scanning electron microscopy (SEM) picture (Fig. 1), where some grains appear more elevated than others. This characteristic, defined by the  $R_t$  parameter, shows that this surface displacement is mainly anisotropic due to the residual stress induced by the nitriding treatment. A mechanical model that links stress and strain is proposed in reference [10]. It takes into account the compositional strain due to the isotropic introduction of nitrogen in austenitic phase. As the nitrided layer is attached to the rest of the substrate, a biaxial

compressive stress develops to elastically deform the layer in order to compensate the effect of the compositional strain. By mechanical considerations, it is possible to assume that this distortion is fully anisotropic, perpendicular to the plane of the substrate. With the model, we deduce the expression of this displacement (noted  $\Delta x$ ):

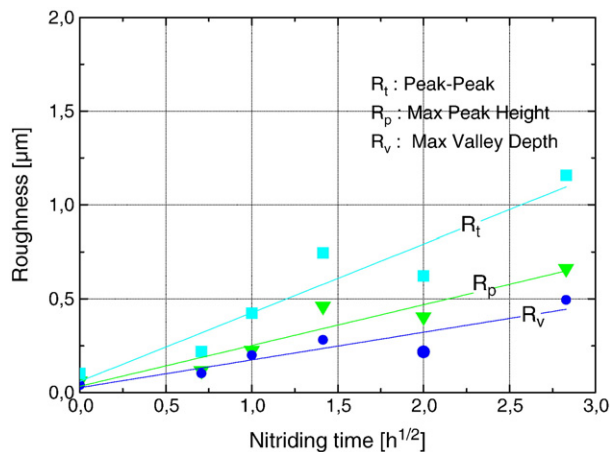
$$\Delta x = e_N \frac{\langle \varepsilon_t \rangle}{1 + \langle \varepsilon_t \rangle}. \quad (1)$$

In this formula,  $e_N$  is the total thickness of the nitrided layer and  $\langle \varepsilon_t \rangle$  is the mean total strain (compositional strain + elastic strain). According to the treatment conditions,  $\Delta x$  varies from a few hundred nanometers to a few microns. We use this expansion property to perform surface patterning on AISI 316L samples.

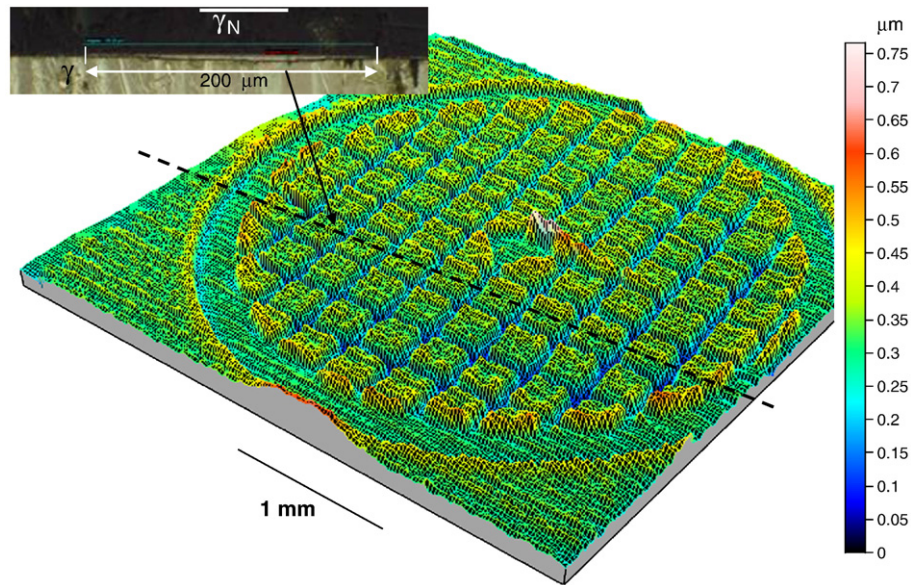
Fig. 2 presents the results obtained in experimental conditions C2 with the patterning process 1. The topography, realised by profilometry after grid removal, shows the formation of a network of square dots with 200 µm in lateral dimension and heights ranging from 220 nm to 275 nm. These zones correspond to the open spaces of the grid allowing the incoming reactive species from the plasma to diffuse into the sample. Fig. 2 also shows an optical cross-section view around one dot, realised according to the dashed line passing through a row of dots. The  $\gamma_N$  phase layer is well visible, proving that the dots are clearly connected to expanded austenite. The height of the dots, measured from the untreated parts (the valleys associated to the masked zones), corresponds to the total displacement, in other words the extruded part of the nitrided layer. As the obtained nitrided layer has a thickness  $e_N$  of around 2.3 µm, by using the relation (1) we deduce the displacement  $\Delta x$  to be between 130 and 170 nm. This is in good agreement with the data measured by profilometry.

### 4. Expanded austenite through a fixed patterned mask

Fig. 3.a is an optical view of the patterned masks we used in the patterning process 2 before the nitriding step. In the centre, series of cylindrical dots appear surrounded by four big square dots. The AFM image presented in Fig. 3.b shows well defined features corresponding to the initial mask geometry. The top of dots appears to be strictly parallel to the substrate surface. Fig. 4 shows AFM image in height mode in the vicinity of a big square dot together with two circular dots. Profile obtained perpendicularly to the border of a big square dot (white line in Fig. 4) is also represented in Fig. 4. The height calibration of this profile is done by considering that the centre of the big square is not affected by any deformation due to the expanded austenite and remains flat. Thanks to this assumption, we have drawn in bold lines the initial dots position in Fig. 4. By this way, it is possible to rebuild the expansion of austenite and dots at the end of the nitriding process. From a general point of view, one notes from Fig. 4, a disturbed topography with a strong deformation in the direction perpendicular to the surface of the sample. Concerning the non-masked zones and referring to the properties of expanded austenite, this behaviour is in agreement with the result described in the previous section. Expanded austenite develops differently according to the observed zones: the vertical expansion ranges from 200 to 900 nm. It is difficult to explain these differences in expansion levels. Although condition C1 and C2 are not the same, the maximum difference in expansion (700 nm) is in good agreement with the measured  $R_t$  value. It seems that this phenomenon is connected to the grains orientation in which the expansion occurs. It is probably also necessary to take into account the space available for the expansion between the dots. Another possible explanation is a well known effect in the community working on dry etching process: the shadow effect. Such effect is connected to a geometrical reduction of the active species incident flux close to the mask. From Fig. 4, it can be seen that the maximum level of austenite expansion between the two circular



**Fig. 1.** (a): Evolution of roughness parameters ( $R_t$ ,  $R_p$ , and  $R_v$ ) as a function of the square root of nitriding treatment time together with a surface SEM picture showing the surface distortion after nitriding in conditions C1 (see Table 1).



**Fig. 2.** (a): Topography of a patterned AISI 316L sample after a nitriding treatment in conditions C2 (see Table 1) together with an optical cross-section view of the dots in a nitrided zone.

dots is smaller in the vicinity of dots as compared to the middle of the inter dots space.

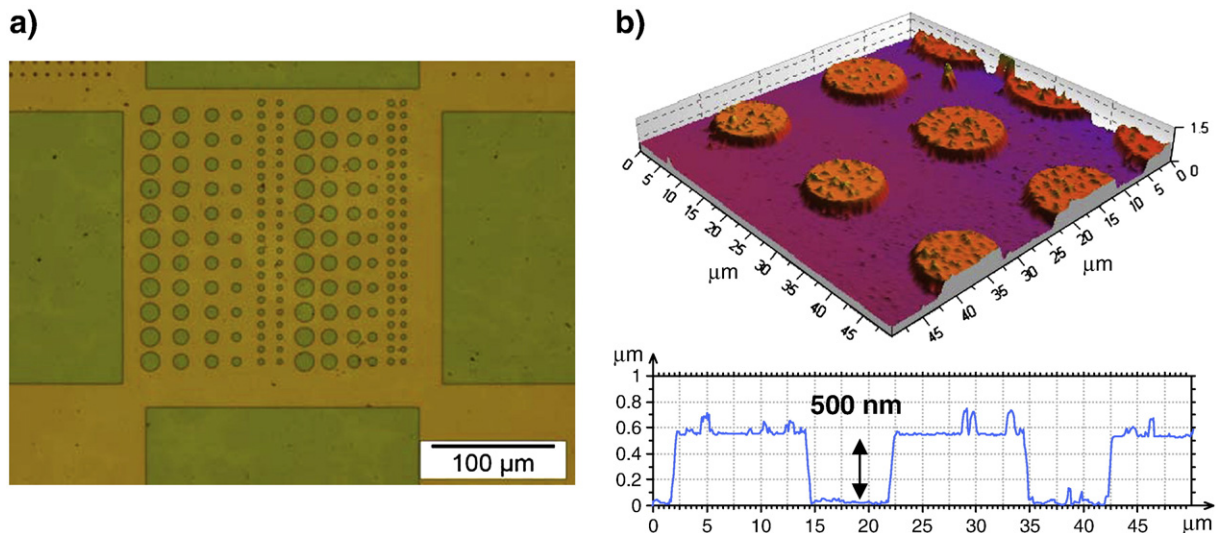
Concerning the dots, a vertical displacement between 200 and 750 nm is measured. The behaviour of the dots is different according to their size. For the smallest ones (dimension lower or equal to 5 μm (not shown in Fig. 4), a perpendicular displacement of the whole surface is observed. As a consequence, at the end of the nitriding process, this family of dots has followed the local austenite expansion and their top is not deformed or just slightly bent. For the bigger cylindrical dots, a toroidal-shell shape develops on the top surface. From Fig. 4, it also appears as a deformation of the initial surface of the dots. This displacement phenomenon is particularly spectacular at the edges of the rectangular dot: an elevation of 650 nm is measured compared to the height of reference. The dots distortion seems to be directly connected to interaction phenomena between them and expanded austenite. It clearly appears when one locally compares the expansion of austenite and the elevation of dots.

In order to understand the nature of the interactions between the silicon oxide mask and expanded austenite, we had to consider

additional observations. Before the nitriding step, the dots are well adherent to the substrate. The deposition process is controlled in such a way that there are no voids at the interface between the silicon oxide layer and the austenitic substrate. We experimentally verify that the silicon oxide layer is not affected by a tempering at the nitriding temperature. So, dots distortion is only a consequence of the nitriding treatment.

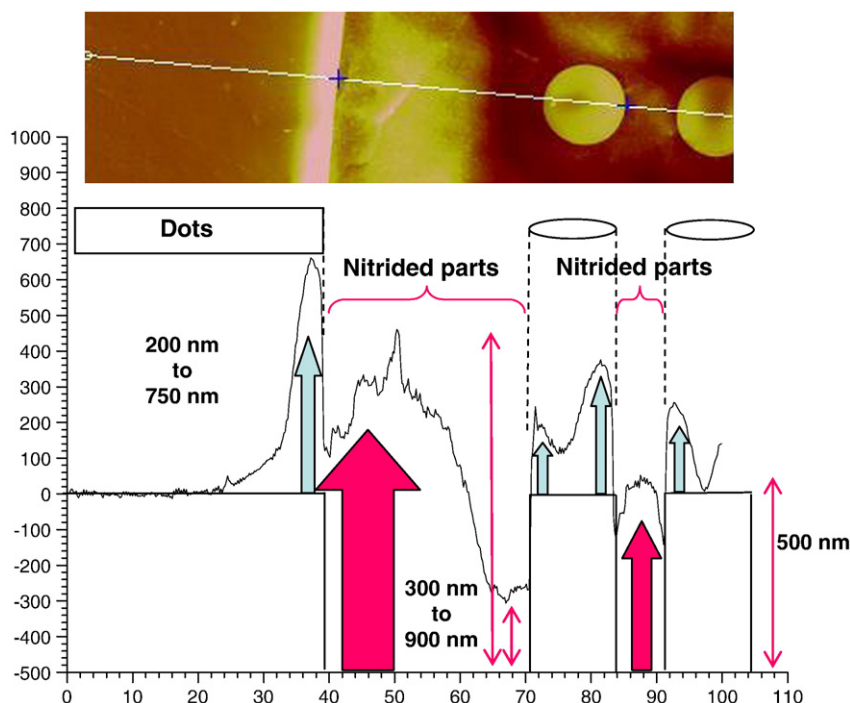
From our point of view, two hypotheses can be suggested in order to explain the behaviour of the silicon oxide film after a nitriding treatment.

The first hypothesis involves lateral forces acting in a direction parallel to the surface on the dots edges. As a matter of fact, a nitriding treatment without mask induces the formation of high level of compressive stresses in the austenitic material [3]. With a mask, the mechanical behaviour of a discontinuous layer is more complicated to describe than those of a continuous layer. Nevertheless, it is possible to assume that nitrogen introduction in the free space between dots induces not only an expansion of the austenite in the direction perpendicular to the surface, but also a lateral expansion that in turns



**Fig. 3.** (a): Optical view of the patterned silicon oxide layer, and (b): 3-D view obtained by AFM showing a series of cylindrical dots and a corresponding 2-D profile that confirms a good reproducibility and reveals slightly tilted sides at around 10° with respect to the perpendicular direction.





**Fig. 4.** Reconstructed two dimensional view of an AFM profile performed along the drawn line through square and cylindrical dots after a nitriding treatment in conditions C3 (see Table 1).

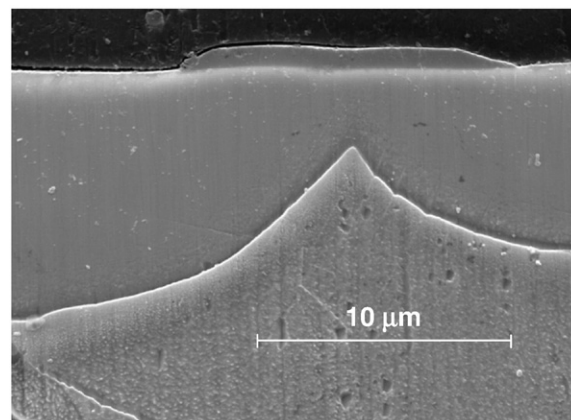
produce lateral forces on the dots. Following such assumption, this lateral forces act on the dots edges and induce strong deformations of the silicon oxide layer with a bending at their top. After the nitriding treatment, when the patterned mask – expanded austenite system releases, a phenomenon like a debuckling can occur, the centre of the dot breaks down, thus creating the toroidal-shell shape of the dots. Within these hypotheses, this mechanical behaviour can be regarded as similar to the destabilisation of wrinkling patterns observed in other systems [12].

The second hypothesis involves a lateral diffusion of nitrogen during the nitriding treatment. Following this idea, nitrogen diffusion not only process in the open space between the dots, but also under the mask with a lateral penetration from a few hundreds of nanometers to several micrometers, according to the experimental conditions. The expanded austenite layer, created under the silicon oxide masks, exerts a force in a direction perpendicular to the surface that pushes the mask edges vertically.

Fig. 5 shows the SEM cross-section of a sample treated two times in experimental conditions C3. From this figure, it is obvious that nitrogen diffused under the dots during such a long nitriding time. Expanded austenite is thus formed under the silicon oxide mask by lateral nitrogen diffusion. According the dot size and/or the process conditions (time, temperature, and gas mixture), two cases can be distinguished. For the dots with the smallest sizes (less than 5  $\mu\text{m}$  after one nitriding treatment in condition C3 or 10  $\mu\text{m}$  after one nitriding treatments in condition C3), it seems that nitrogen completely diffuses in the lateral direction under the mask. In such situation, the expanded austenite layer is thus continuous, from the zones not covered by the mash towards the masked zones. Under the mask, a relatively homogeneous vertical force is thus exerted by the expanded austenite layer on the mask. As a consequence, a vertical displacement of the dots occurs following the homogeneous expansion of the underneath austenite layer. It seems that this situation corresponds to that observed in Fig. 5. It must be noted that this mechanism seems to correspond to an elevation of the dots that fully cover one single grain. As a matter of fact, we suspect more complicated distortion when the dot covers more than one grain.

For bigger dots, in other words, for dots with a size larger than the lateral nitrogen diffusion length, expanded austenite only forms under the edges of the mask. The vertical force exerted by the expanded austenite layer on the mask is thus localized in the area under the edges of the mask. This can explain the toroidal-shell shape of big dots after nitriding.

The SEM cross-section of Fig. 5 shows that the second hypothesis seems to be relevant: dots distortion is mainly due to a mechanical effect induced by expanded austenite formed under the mask. Nevertheless, we did not succeed yet proving that there is no partial separation of the mask and the substrate during a nitriding treatment. So, the first hypothesis cannot be rejected. A modelling work, based on elastic stress evaluation of the dot on the substrate by applying the Föppl-Von Karman formalism to describe dot deformation will be undertaken to improve our knowledge of the deformation mechanisms [12] [13].



**Fig. 5.** Cross-section of a sample nitrided two times in condition C3 observed by SEM. Marble used as an etching reagent to reveal the microstructure.

## Conclusion

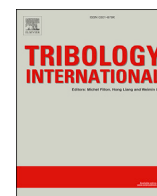
Below 400 °C, a low temperature nitriding treatment of austenitic stainless steel produces high compressive residual stress induced by the introduction of a large amount of nitrogen. As a result, an expansion of the nitrided layer occurs from the initial surface of substrate in a direction perpendicular to the surface. We use this property to perform surface patterning by a selective diffusion of nitrogen using grids as a mask. By this way, a network of well defined square dots can be obtained. In this communication, we presented the results of nitriding treatments on austenitic stainless steel substrates previously covered by a patterned silicon oxide layer. In such a configuration, interesting interactions between expanded austenite and the attached silicon oxide mask with several different shapes (circular and square dots) were observed. After a nitriding treatment, strong dots distortions were obtained, particularly at the edges of the dots with a larger size. Some explanations were proposed to justify such behaviour. The role of elastic strain, due to the expanded austenite phase formed by nitrogen diffusion under the mask, seems to be of primary importance. A modelling work is in progress to bring complementary information on the distortion of the dots. The method we propose to perform surface patterning on austenitic stainless

steels opens the way to innovative applications, in particular for mechanical devices. A better understanding of the patterning mechanisms will allow a better control of the features realised by the new surface texturation process presented here.

## References

- [1] T. Bell, *Surf. Eng.* 18 (2002) 415.
- [2] Y. Sun, X.Y. Li, T. Bell, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 4793.
- [3] T. Czerwec, G. Marcos, T. Thiret, Y. Guo, T. Belmonte, *IOP Conf. Ser. Mat. Sci. Eng.* 5 (2009).
- [4] Y. Xia, D. Qin, Y. Yin, *Opin. Coll. Interface Sci.* 6 (2001) 54.
- [5] J.A. Blach-Watson, G.S. Watson, C.L. Brown, S. Myhra, *Appl. Surf. Sci.* 235 (2004) 164.
- [6] D. Marchetto, A. Rota, L. Calabri, G.C. Gazzadi, C. Menozzi, S. Valeri, *Wear* 268 (2010) 488.
- [7] M. Ma, R.M. Hill, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 11 (2006) 193.
- [8] I. Etson, *J. Tribol.* 127 (2005) 248.
- [9] A. Kovalchenko, O. Ajayi, A. Erdemir, G. Fenske, I. Etson, *Tribol. Int.* 38 (2005) 1241.
- [10] T. Czerwec, H. He, G. Marcos, T. Thiret, S. Weber, H. Michel, *Plasma Proc. Pol.* 6 (2009) 401.
- [11] A. Lacoste, T. Lagarde, S. Bechu, Y. Arnal, J. Pelletier, *J. Plasma Sources Sci. Technol.* 11 (2002) 407.
- [12] F. Cleymand, J. Colin, C. Coupeau, *Eur. Phys. J. App. Phys.* 17 (2002) 173.
- [13] F. Cleymand, C. Coupeau, J. Colin, J. Grilhe, *Eur. Phys. J. App. Phys.* 10 (2000) 3.





# Influence of the real dimple shape on the performance of a textured mechanical seal

M. Adjemout<sup>a</sup>, A. Andrieux<sup>b</sup>, J. Bouyer<sup>a,\*</sup>, N. Brunetière<sup>a</sup>, G. Marcos<sup>b</sup>, T. Czerwicz<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut Pprime UPR 3346, CNRS, Université de Poitiers, Ensma, Dept. GMSC, 86962, Futuroscope, France

<sup>b</sup> Institut Jean Lamour UMR 7198, CNRS, Université de Lorraine, Dept. CPSS, 54011, Nancy, France

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Surface texture  
Mechanical seal  
Hydrodynamic lubrication  
Surface defects

## ABSTRACT

Surface texturing the friction faces of a mechanical seal reduces friction as well as leakage and wear, where dimples machined on the surface enhance the formation of a full lubricating film in the seal interface. Numerical simulation is used to determine the optimal surface texturing for the investigated operating conditions of the seal. The geometry of the dimples introduced in the model assume a perfect shape, but machining causes the dimple shapes to be imperfect in terms of the roughness in the dimples, absence of sharp angles, deformed boundaries, and so on. The effect of the real geometry must be considered to confirm that surface texturing will provide the desired results. In the present work, surface texturing is performed using low-temperature plasma coupled with a thermo-chemical surface treatment on stainless steel sealing rings. The real dimple shapes are analysed and considered within the hydrodynamic lubrication model. The influence of different types of defects is studied. It is shown that there is a limit above which surface imperfections dispel the texture's positive effects. Controlling the dimple shapes is important when performing surface texturing.

## 1. Introduction

A mechanical seal is a sealing device that is widely used in industry such as those utilizing pumps and compressors. It mainly consists of two rings (the stator and the rotor), where one of them is linked to the housing and the other to the shaft. The sealing function is ensured by the mating faces of these two rings, which constitute a mechanical seal. A thin fluid film that is a few microns thick is created in the gap between the rotating faces, which reduces the risk of contact, and therefore, the risk of wear. To preserve the main function of mechanical seals (that is, sealing), the induced leakage should be eliminated or minimized to an acceptable level. Thus, the optimal configuration of a mechanical seal is one that minimizes the friction as well as the leakage.

One of the main methods studied and discussed in tribology literature is the performance enhancement of mechanical seals through surface texturing. In 1966, Hamilton et al. [1] discovered the effect of surface texturing when studying roughness effects by means of artificial asperities possessing a cylindrical shape. The authors explained that each pillar is like a micro-bearing that assists in fluid film generation and friction reduction. A few years later, Anno et al. [2] showed that cavities can be more beneficial for mechanical seals because they preserved a low leakage rate and allowed hydrodynamic fluid film generation between

the seal faces. In 1997, Etsion et al. [3], showed that it was possible to increase a seal life when dimples were created on the seal surfaces with a laser texturing method. The possibility of enhanced performance in terms of lower friction and a higher critical load before seizure has been confirmed by several other studies [4–6]. However, the experimental results yielded a great dependence on texture geometrical parameters [6], such as the area ratio covered by the cavities, and the diameter and depth of the dimples. For certain parameters, it is possible to obtain worse performance with textured surfaces than with flat surfaces [7]. This is because the shapes of the dimples are unlimited [8], which highlights the need for an optimization process.

Numerical simulation offers a good solution for optimizing dimple shapes [8,9]. A recent review of Gropper et al. [10] revealed that several papers were dedicated to simulating the hydrodynamic lubrication of textured surfaces. Additionally, Etsion [11] provided some advice for solving the Reynolds equation, which governs fluid flows in the thin film when the surfaces are being textured. During this process, some pressure peaks are created at the trailing edge of cavities, whereas pressure decreases occur in the dimples. If the pressure decreases below a critical value, cavitation or film rupture could occur. It is important to model this phenomenon using a mass conserving algorithm to obtain relevant results, more particularly with seals, as shown by Qiu and Khonsari [12].

\* Corresponding author.

E-mail address: [jean.bouyer@univ-poitiers.fr](mailto:jean.bouyer@univ-poitiers.fr) (J. Bouyer).



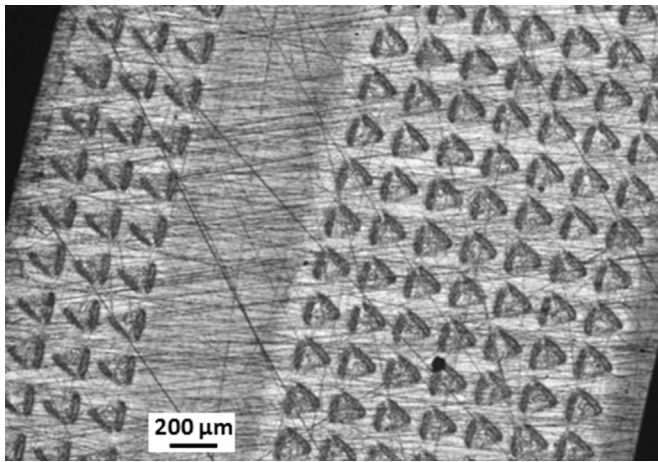


Fig. 1. A textured ring.

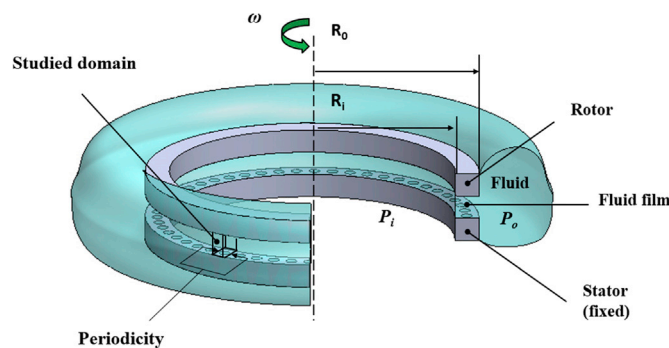


Fig. 2. Geometric scheme of the model [13].

$$F \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{r h^3}{\mu} \frac{\partial D}{\partial r} \right) + F \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{r h^3}{\mu r} \frac{\partial D}{\partial \theta} \right) = 6 V \left[ \frac{\partial h}{\partial \theta} + (1 - F) \frac{\partial}{\partial \theta} (h D) \right] \quad (1)$$

$$\begin{cases} D = p - p_{cav} > 0 \\ \rho = \rho_0 \\ F = 1 \end{cases} \begin{cases} p = p_{cav} \\ D = \frac{\rho}{\rho_0} - 1 < 0 \\ F = 0 \end{cases} \quad (2)$$

Generally, perfect dimple shapes are considered in simulations by using very thin meshes [13]. However, the geometrical shape of real cavities on real textured surfaces is not perfect. Even if laser surface texturing was used, which is one of the most commonly used methods [14], there are many alternative techniques for performing surface structuration [15,16]. Each of these methods produces imperfect

dimples, where Ref. [17] demonstrated that the performance of textured surfaces greatly depended on their geometrical parameters. It is, therefore, necessary to consider shape imperfections to obtain accurate results. Although some researchers have simultaneously considered surface roughness and surface texture [10,17,18], very few have focused on the effects of dimples.

In the present work, the real dimple shapes are analyzed and introduced into a hydrodynamic model. The dimples are created through the ion etching of stainless steel sealing rings (Fig. 1). Once the surface texturing has been performed, a plasma-assisted, thermo-chemical surface treatment is applied to enhance the surface hardness and corrosion resistance [16]. An optimization of the size, shape, and distribution of the texture patterns were performed in previous studies [9,13] that used a triangular dimple shape. In contrast, this work investigates the influence of several types of defects: the roughness at the bottom of the dimples, the absence of sharp angles, and deformed boundaries.

## 2. Theoretical model

The previously mentioned model using two rings in relative sliding motion, which has been used in previous studies [9,13,17], is presented in Fig. 2. The upper ring is smooth and possesses an angular velocity  $\omega$ . The lower ring is fixed and textured. The periodicity permits that only one small radial domain be studied. Fig. 2 illustrates that this domain is located between the inner radius  $R_i$  and the outer radius  $R_o$ . A periodic condition on the lateral boundaries is necessary to ensure domain continuity. The flow field is governed by the Reynolds equation, Eq. (1), and the cavitation phenomenon was accounted for using a mass-conservative algorithm, Eq. (2). Based on the work of Dobrica and Fillon [19], the Reynolds equation remains valid in the present application if the Reynolds number is lower than 5 and the dimple length to depth ratio is greater than 500.

$F$  is a switch variable indicating whether cavitation occurs, and  $D$  is a universal variable that can represent either the fluid pressure  $P$  or the fluid density  $\rho$ . The problem is supposed to be stationary, because the upper ring is perfectly smooth while the lower ring is textured. The finite volumes method was used to discretize the domain while a direct method was used to solve the discretized equations. A mesh convergence study was performed prior to this work [13].

## 3. Optimization studies

Before treating the influence of the real dimple shapes, a previous work by Adjemout et al. [9], which explores texture pattern optimization, is summarized in this section. Both local and global effects in this study [9] were investigated in regards to different textured shapes and orientations on the hydrodynamic performance of a mechanical seal. The results showed that an area density of 0.3 yielded the highest load carrying capacity for each textured shape, while the effective value of the depth

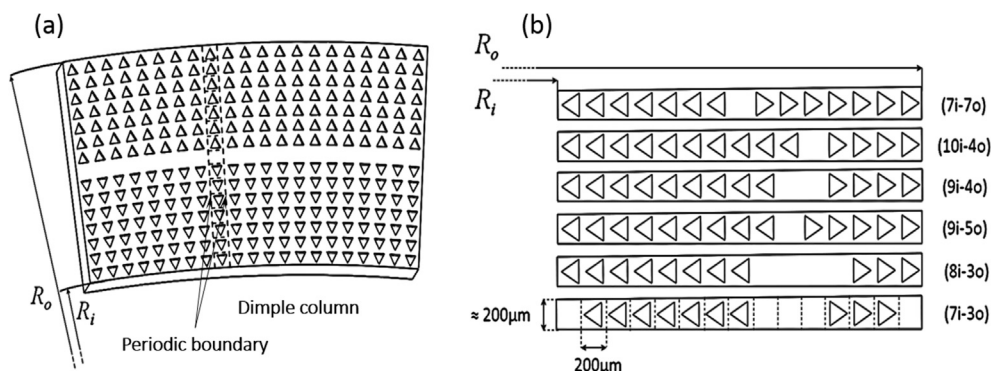


Fig. 3. Configuration with different triangular distributions on each radial band [9].

**Table 1**  
Parameters relating to seal geometry and operating parameters.

| Parameter              | Symbol      | Unit              | Value  |
|------------------------|-------------|-------------------|--------|
| Inner radius           | $R_i$       | mm                | 25.75  |
| Outer radius           | $R_o$       | mm                | 28.75  |
| Inner pressure         | $P_i$       | MPa               | 0      |
| Outer pressure         | $P_o$       | MPa               | 2      |
| Cavitation pressure    | $P_{cav}$   | MPa               | −0.01  |
| Viscosity              | $\mu$       | Pa.s              | 0.001  |
| Fluid density          | $\rho_0$    | kg/m <sup>3</sup> | 1000   |
| Depth                  | $h_p$       | μm                | 0.2    |
| Velocity               | $\Omega$    | rad/s             | 30–500 |
| Closing force          | $F_{close}$ | N                 | 1266   |
| Depth of the dimples   | $h_d$       | nm                | 200    |
| Density of the texture |             | %                 | 30     |

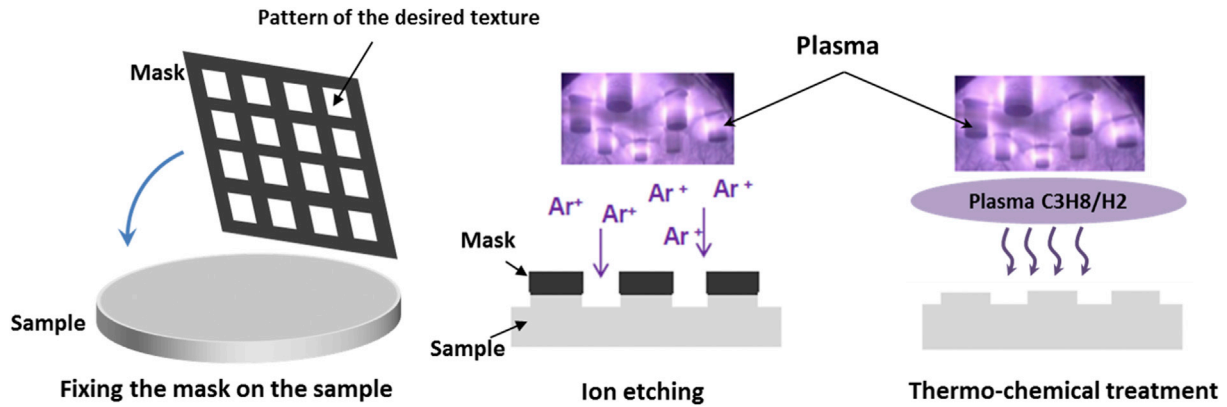


Fig. 4. Texture produced by the ion etching method.

ratio depended on the dimple's edge profile. In regards to the geometric shape and orientation, triangles placed in a base-to-base configuration (Fig. 3) produced the highest load carrying capacity. In the second part of this study [9], several implementations of triangular patterns, which were also placed in base-to-base configurations on the matting ring (Fig. 3), were performed to minimize friction and leakage from the mechanical seal system investigated herein.

The parametric study showed that the distribution of 7i-3o (or 7 dimples at the inner rim and 3 dimples at the outer rim) for artificial triangles on the radial column gave the smallest absolute leakage and an acceptable value for the coefficient of friction. Table 1 summarizes the

main data used in the numerical simulation. Note that our mechanical seal system was used to seal pressurized water at 20 bars and was operated at a nominal rotational velocity of 3000 rpm.

The performance of a mechanical seal, such as the radial leakage and viscous friction, were calculated and presented as a function of a duty parameter (Eq. (3)):

$$G = \frac{\mu \Delta r \omega R_m}{F_{close}} \quad (3)$$

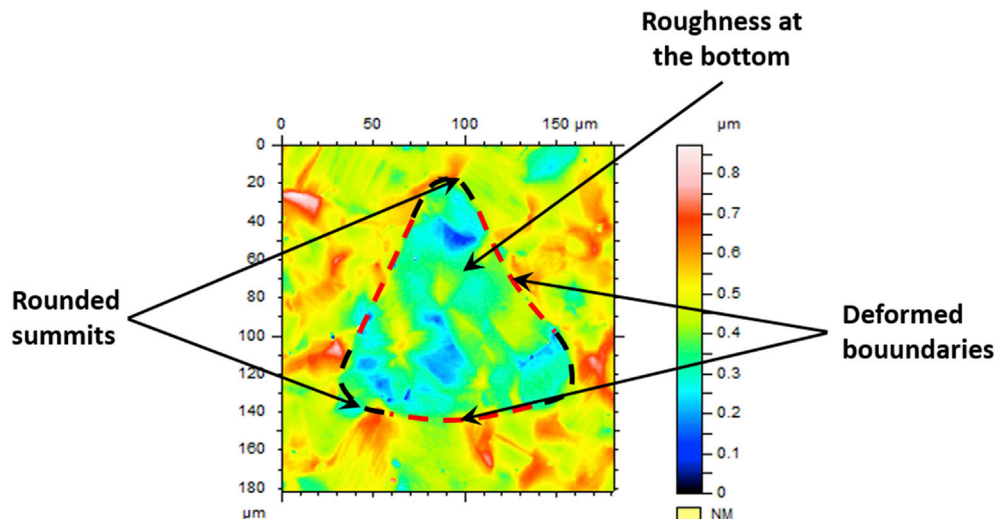


Fig. 5. Defects in the real dimple shape.

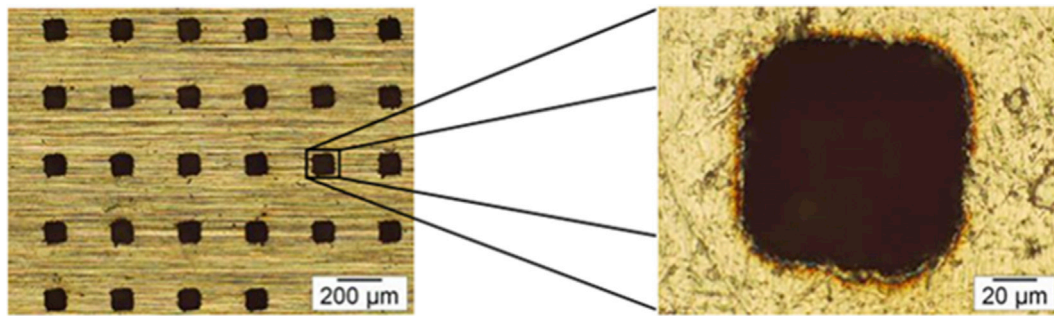


Fig. 6. Example of a mask with square holes.

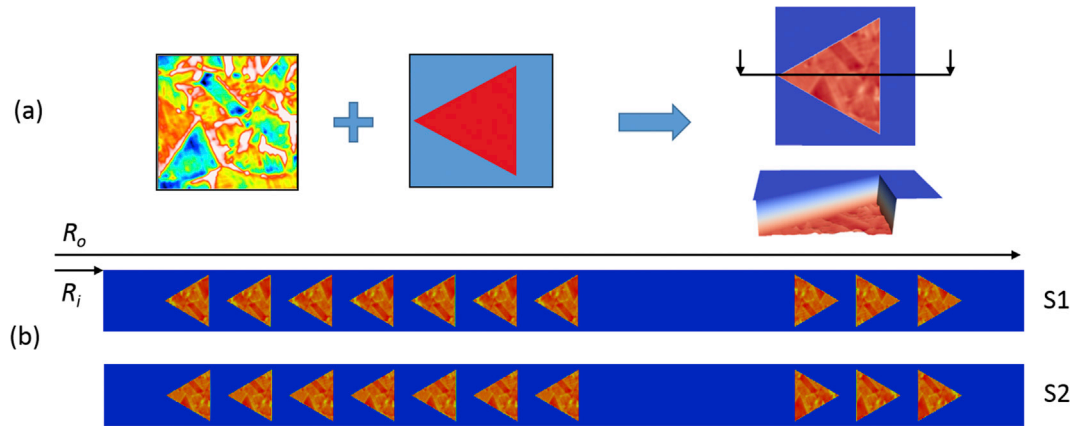


Fig. 7. Roughness at the bottom of the dimples. (a) Addition of surface roughness in the dimples. (b) S1 and S2 are two orientations of the roughness.

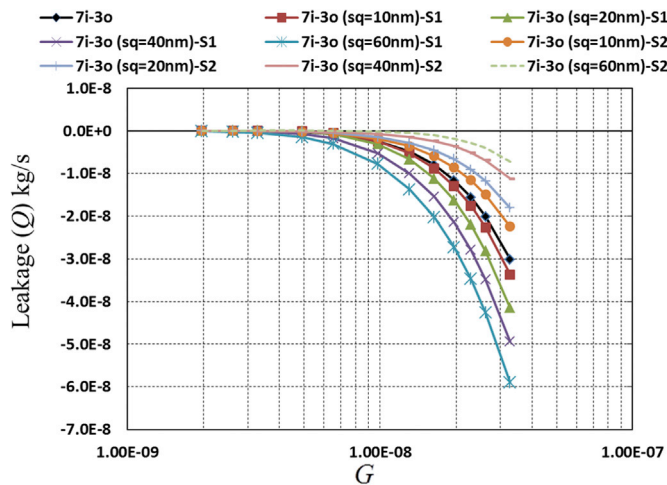


Fig. 8. Effect of the roughness on the leakage.

#### 4. Influence of the real dimple shapes on the seal behavior

To assist the reader in understanding the remainder of this study, the surface texturing process used herein is briefly described. Fig. 4 provides an overview of the main steps involved in texturing process. The texture was obtained by means of the ion etching method. In the reactor, a mask having holes with the desired shape pattern was used to limit etching to areas not protected by the mask. After etching, a thermo-chemical post-treatment was used to increase the hardness of the surfaces.

The real shape of the triangles obtained by ion etching on stainless steel was analyzed using white-light interferometry. Three main defects were identified and are discussed in this study: roughness inside the

dimples, rounded summits, and deformed boundaries. These defects are illustrated in Fig. 5.

The observed defects were directly due to the texturizing process. The masks were laser machined with a minimum spot size of 5 μm, which lead to inaccuracies in each hole's geometric boundaries (Fig. 6). Moreover, a type of diffusion occurred under the mask during the ion etching process, which produced additional defects.

The roughness in the dimples was due to the stainless steel's anisotropic response to ion etching, where grains with different crystallographic orientations yielded different etching rates. Thus, some height variations were observed in the bottoms of the cavities.

The main objective of this study was to investigate the effect of the real dimple shapes on the performance of the studied mechanical seal. To achieve this goal, the defects were introduced into the hydrodynamic model and a parametric study was carried out. Leakage, friction, and film thickness were analysed by varying the standard deviation of the roughness in the dimple, the curvature edges, and the curvature of the boundaries for the triangular dimples.

##### 4.1. Roughness in the dimples

The effect of roughness in the dimples was considered by adding a controlled sample to roughen the surface at the bottom of the dimples (Fig. 7). The sample was measured on a real stainless steel surface obtained by carburizing treatment. A 200 μm × 200 μm square was cut from the original surface. Afterwards, this surface sample was introduced into each triangular dimple. In order to carry out the simulation in this section, the standard deviation (Sq) of the roughness was set to four different values: 10 nm, 20 nm, 40 nm and 60 nm. These values were based on measurements. The orientation of the roughness in the dimples was studied and is shown in Fig. 7.

Fig. 8 illustrates the effect of roughness at the dimple bottoms on the leakage when the duty parameter was varied. The result for configuration



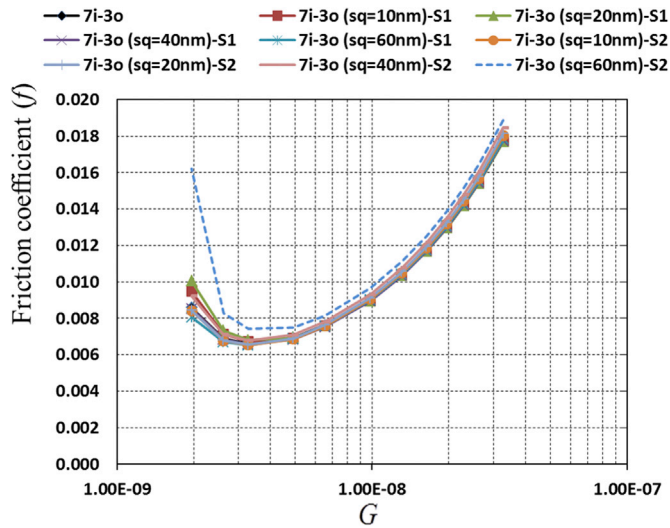


Fig. 9. Effect of the roughness on the friction.

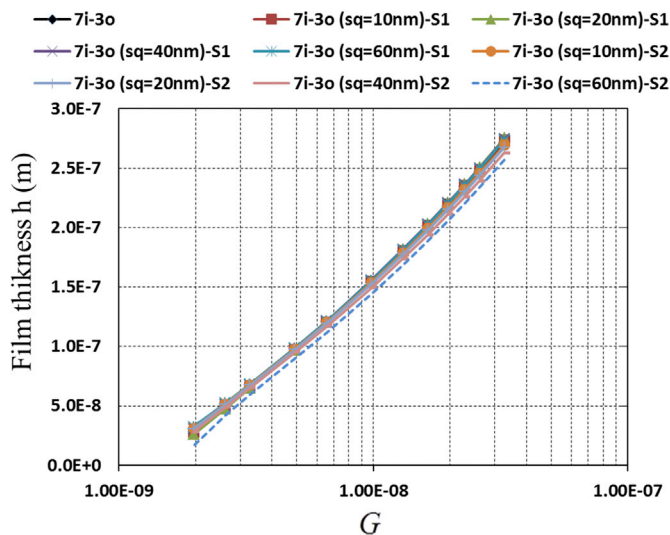
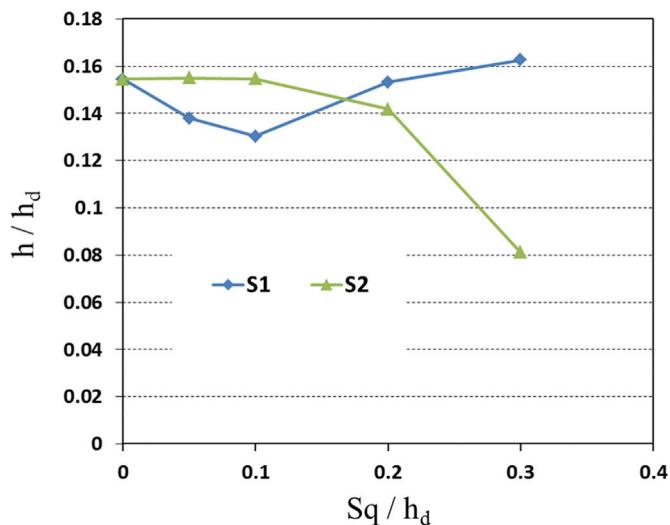
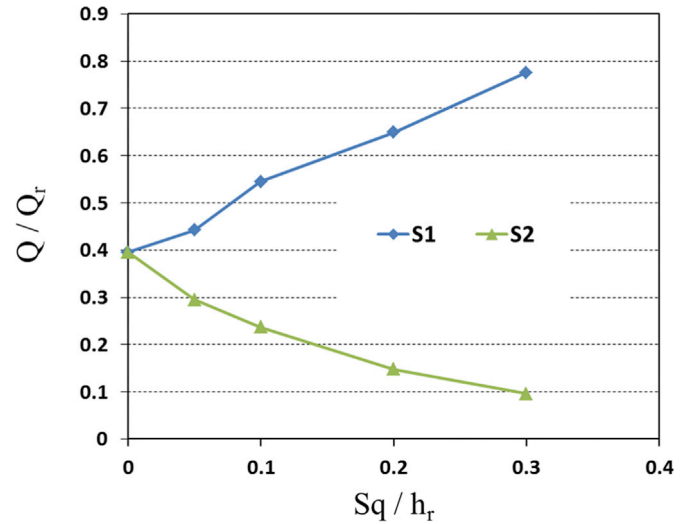


Fig. 10. Effect of the roughness on the film thickness.

Fig. 11. Effect of the roughness on the film thickness at  $G = 2 \times 10^{-9}$ .Fig. 12. Effect of the roughness on the leakage at  $G = 3.3 \times 10^{-8}$ .

7i-3o (smooth dimples) serves as a reference. The leakage level increased with an increasing standard deviation ( $Sq$ ) of the roughness in the dimples. As expected, the largest leakage value corresponded with the highest value of the standard deviation  $Sq = 60 \text{ nm}$ . In this case, the leakage could be increased by 96% compared to the reference (7i-3o) for the highest value of the duty parameter ( $G$ ). In this figure, the effect of the roughness orientation in the dimples on the fluid flow is also shown. The orientation S1 showed a trend of assisting the fluid flow from the outer to the inner radius, while the orientation S2 increased the fluid pumping from the inner to the outer radius. Significantly, the latter configuration leads to a 75% reduction in leakage. Fig. 9 shows the variation of the friction coefficient with the duty parameter. Neither the increase in standard deviation of the roughness nor its orientation in the dimples have an observable effect on the friction coefficient. The results of the film thickness are illustrated in Fig. 10. Similar to the friction coefficient, the findings showed that an increase in standard deviation of the roughness in the dimples had almost no effect on the film thickness. These results could be explained by the fact that the maximum value of the roughness height ( $Sq$ ) is less than one third of the dimple depth ( $h_d$ ), which is insufficient to modify the fluid flow.

To more clearly show the effect of roughness, the leakage at the maximum  $G$  value, as well as the film thickness at the minimum  $G$  value, are presented in Figs. 11 and 12 as a function of the ratio of the roughness height to the dimple depth. Those  $G$  parameter values were chosen to enhance the differences between the results. To obtain a dimensionless form of the parameters, the film thickness  $h$  and the leakage  $Q$  were respectively divided by the dimple depth  $h_d$  and the reference leakage between two parallel plates  $Q_r$ :

$$Q_r = \frac{\rho \pi R_m h_d^3}{6\mu} \frac{P_o - P_i}{R_o - R_i} \quad (4)$$

As shown by Qiu and Raymaekers [18], when the ratio of the roughness height to the dimple depth was lower than 0.2, the load carrying capacity, and thus the surface distance, was only slightly modified (Fig. 11). Above this limit, as demonstrated with S2's roughness orientation, significant variations were observed because the highest asperity summits possessed similar heights to the surface outside of the dimple. The leakage, a parameter that is very sensitive to the film thickness distribution, displayed large deviations that were observed as the roughness height was increased from the initial value of zero (Fig. 12).

It should be noted that, in this section, the same surface sample was used on each dimple, which does not yield statistically representative results. Further analyses with variable surfaces on the dimple bottoms would be necessary to more accurately determine the effect of

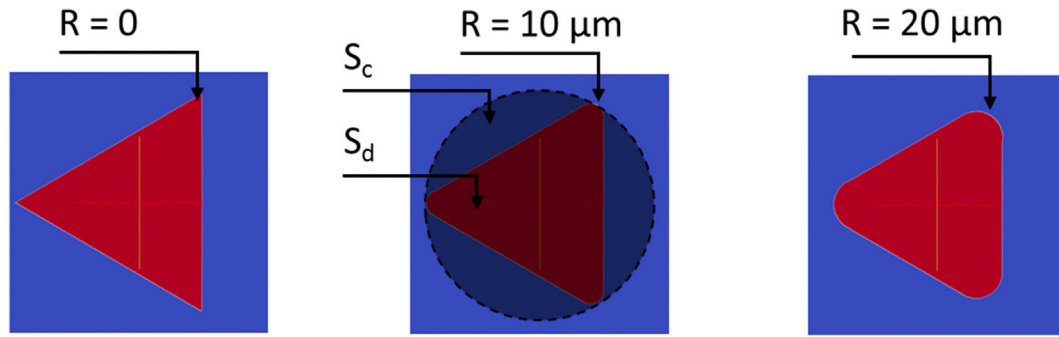


Fig. 13. Triangular summit configurations.

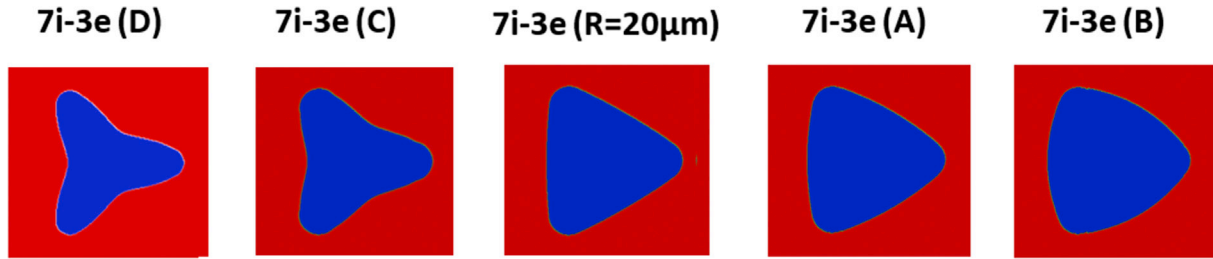


Fig. 14. Configurations used to study the effects of boundaries deformations.

**Table 2**  
Shape parameters of the deformed triangles.

| Shape/Parameter | $a$   | $b$   | $n_1$ | $n_2$ | $n_3$ |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A               | 0.045 | 0.045 | 1.6   | 1.6   | 0.545 |
| B               | 0.054 | 0.054 | 1.7   | 1.7   | 0.545 |
| C               | 0.290 | 0.290 | 1.6   | 1.6   | 0.220 |
| D               | 0.245 | 0.245 | 1.4   | 1.4   | 0.220 |

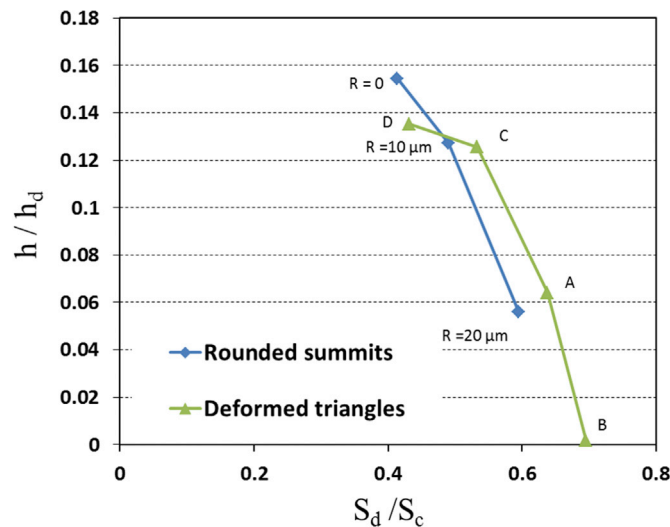


Fig. 15. Effect of the dimple shapes on the film thickness at  $G = 2 \times 10^{-9}$ .

dimple roughness.

#### 4.2. Deformed triangles

The second part of this parametric study focuses on defaults observed in triangular dimples, in the radius of curvature for each triangle's summit, and at the deformed boundaries. Simulations with triangles

possessing curved angles at their corners (e.g., using  $R = 10 \mu\text{m}$  and  $R = 20 \mu\text{m}$ ) were carried out and compared to a reference simulation comprised of perfect triangles (Fig. 13). As with the rest of this study, the local density was kept constant at 0.3 for each simulation. The analysis also illustrated the impact of dimples with deformed boundaries on the mechanical seal's performance. As shown in Fig. 14, four configurations were analyzed (labelled as A, B, C, and D). Configuration 7i-3o ( $R = 20 \mu\text{m}$ ) served as a reference, and it corresponded to a triangle possessing curved corners with  $R = 20 \mu\text{m}$ . Note that the curvature of the corners for the other configurations were also set at  $R = 20 \mu\text{m}$ .

The deformed boundaries were obtained by applying the Gielis formula [20], which is given in polar coordinates by:

$$r(\theta) = \left( \left| \frac{1}{a} \cos\left(\frac{m}{4}\theta\right) \right|^{n_1} + \left| \frac{1}{b} \sin\left(\frac{m}{4}\theta\right) \right|^{n_2} \right)^{\frac{1}{n_3}} \quad (5)$$

The parameter  $m$  determines the number of sectors (for example,  $m = 3$  represents a triangle). The parameters  $a$  and  $b$  determine the lengths of the major axes, while  $n_1$ ,  $n_2$  and  $n_3$  control the shape of the three sectors. All parameter values are shown in Table 2. To quantify the magnitude of the defect, the dimple area  $S_d$  was divided by the area within the circumscribed circle  $S_c$  (Fig. 13) to yield the shape's area ratio. Increasing the radius of curvature for a triangle's summit, for instance, would increase this ratio.

The blue curve (diamond dots) in Fig. 15 presents the dimensionless film thickness as a function of the shape's area ratio. The maximum film thickness was obtained with a perfect triangular dimple. When the radius of curvature for the corners was increased creating rounded summits, the film thickness decreased to values as low as 36% of the initial value. This result was not surprising as a similar result was demonstrated in Ref. [9],

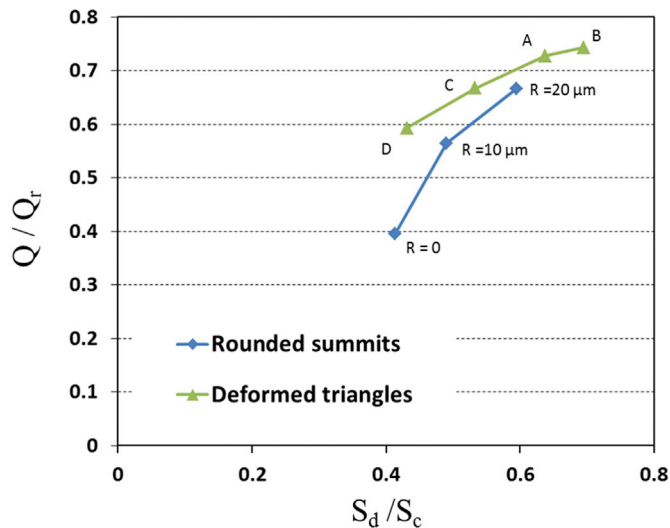


Fig. 16. Effect of the dimple shapes on the leakage at  $G = 3.3 \times 10^{-8}$ .

where a load capable of enabling surface separation was not possible when circular dimples were used. Modifying a triangle's corners to increase its radius of curvature made the dimple shape closer to a circle as described by the area ratio  $S_d/S_r$ .

The green curve (triangle dots) in Fig. 15 presents the film thickness at the minimum  $G$  value as a function of the dimple's shape ratio. When the sides of the triangles were bent outwards, such as with points A and B, a dimple shape became closer to that of a circle due to an increased shape area ratio. The opposite was obtained when the sides of the triangles were bent inwards, such as with points C and D. As for the radius of curvature for the corners, a decrease in film thickness was obtained when the defect produced a decreased shape ratio. For the configuration used to achieve point B, which possessed the largest shape area ratio, the seal surfaces were close to a contact condition, which could be critical for the seal reliability.

The effect of the deformed triangles on the leakage as a function of the shape area ratio is presented in Fig. 16 when  $G$  is set at its maximum

value. The blue curve (diamond dots) displays results for the variations of the corners' radius of curvature. Even if the film thickness decreased when the radius of curvature was increased, an increased leakage was observed. This could be explained through increasing the corners' radius of curvature, which lead to an increased maximum pressure at the trailing edge of the dimples (Fig. 17-a). Thus, the slope of the pressure field in the untextured area (Fig. 17-b) changed slightly and increased the leakage. The green curve (triangle dots) shows the influence of the deformed boundaries. As in the case of the rounded summits, an increased shape area ratio leads to increased seal leakage.

Holistically, the shape area ratio, which is defined as the dimple area divided by the area of the circumscribed circle, appeared to be a simple method for quantifying the defects examined. Based upon these results, maintaining this parameter to values below 0.6 avoided a significant film thickness decrease or leakage increase.

## 5. Conclusions

The influence of the real shape of triangular dimples on a mechanical seal's performance was investigated using a hydrodynamic model coupled to a mass conserving cavitation model. The defects were selected among real problems encountered after surface texturing. In this case, surface texturing was performed with ion etching through a protecting mask. The impacts of the three main defects on the hydrodynamic performance of the mechanical seal were numerically analyzed, which led to the following conclusions:

- The roughness height and orientation at the dimple bottoms significantly impacted the leakage. At the highest duty parameter value, the leakage varied from  $-75\%$  to  $+96\%$  in relation to the reference value. The impact on the other parameters was weak.
- An Increased radius of curvature for the corners displayed detrimental effects that depended on the duty parameter value. At high  $G$  values, the radius of curvature increased the leakage by  $68\%$ , while at low  $G$  values, face contact could occur.
- When the deformed dimples approached a circular shape, the global effect provided by the triangular dimple arrangement was progressively lost, and could lead to possible contact. Conversely, enhanced

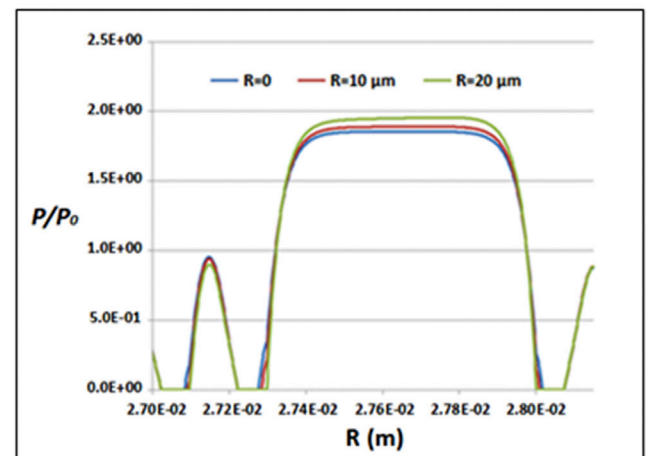
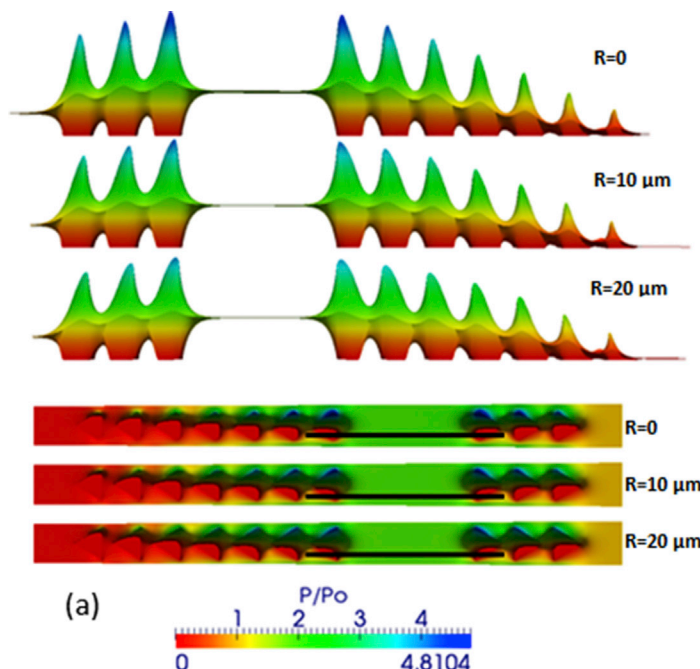


Fig. 17. Effect of the radius of curvature for the corners on the (a) pressure fields and (b) pressure profiles for varying  $R$  in the untextured area.



performance could be obtained when the sides of the triangles were bent inwards towards the dimple center.

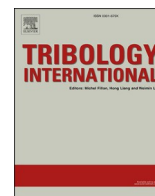
The shape defects were quantified by the shape area ratio. It was found that this parameter should remain below 0.6 to avoid significant deviation from an ideal dimple shape. Also, maintaining a dimple RMS roughness height below 0.2 times the dimple depth is advisable. Finally, the present work demonstrated that an accurate study requires that the real dimple shapes be accounted for in a numerical model.

## Acknowledgments

This work was supported by the ANR under the reference ANR-11-RMNP-0008. This work pertains to the French Government program “Investissements d’Avenir” (LABEX INTERACTIFS, reference ANR-11-LABX-0017-01).

## References

- [1] Hamilton D, Walowit J, Allen C. A theory of lubrication by micro-irregularities. *ASME J Basic Eng* 1966;88:177–85.
- [2] Anno J, Walowit J, Allen C. Load support and leakage from microasperity-lubricated face seals. In: 4th international conference on fluid sealing; 1969. p. 199–204.
- [3] Etsion I, Halperin G, Greenberg Y. Increasing mechanical seals life with laser-textured seal faces. In: 15th international conference on fluid sealing; 1997. p. 3–11.
- [4] Etsion I, Kligerman Y, Halperin G. Analytical and experimental investigation of laser-textured mechanical seal faces. *Tribol Trans* 1999;42:511–6.
- [5] Yu X, He S, Cai R. Frictional characteristics of mechanical seals with a laser-textured seal face. *J Mater Process Technol* 2002;129:463–6.
- [6] Wang X, Kato K. Improving the anti-seizure ability of SiC seal in water with RIE texturing. *Tribol Lett* 2003;14:275–80.
- [7] Yan D, Qu N, Li H, Wang X. Significance of dimple parameters on the friction of sliding surfaces investigated by orthogonal experiments. *Tribol Trans* 2010;53: 703–12.
- [8] Shen C, Khonsari MM. Texture shape optimization for seal-like parallel surfaces: theory and experiment. *Tribol Trans* 2016;59:698–706.
- [9] Adjemout M, Brunetiere N, Bouyer J. Numerical analysis of the texture effect on the hydrodynamic performance of a mechanical seal. *Surf Topogr Metrology Prop* 2016;4, 014002.
- [10] Gropper D, Wang L, Harvey TJ. Hydrodynamic lubrication of textured surfaces: a review of modeling techniques and key findings. *Tribol Int* 2016;94:509–29.
- [11] Etsion I. Modeling of surface texturing in hydrodynamic lubrication. *Friction* 2013; 1:195–209.
- [12] Qiu Y, Khonsari MM. On the prediction of cavitation in dimples using a mass-conservative algorithm. *J Tribol* 2009;131, 041702.
- [13] Adjemout M, Brunetiere N, Bouyer J. Optimization of mesh density for numerical simulations of hydrodynamic lubrication considering textured surfaces. *Proc Inst Mech Eng Part J J Eng Tribol* 2015;229:1132–44.
- [14] Etsion I. State of the art in Laser surface texturing. *J Tribol* 2005;127:248–53.
- [15] Coblas D, Fatu A, Maoui A, Hajjam M. Manufacturing textured surfaces: state of art and recent developments. *Proc Inst Mech Eng Part J J Eng Tribol* 2015;229:3–29.
- [16] Andrieux A, Marcos G, Michel H, Czerwicz T. Surface patterning of an austenitic stainless steel by different low-temperature thermochemical plasma-assisted treatments. IVC 19 2013, Paris, September 9–13, paper #PST/SE/TF-3-Or-12.
- [17] Brunetiere N, Tournier B. Numerical analysis of a surface-textured mechanical seal operating in mixed lubrication regime. *Tribol Int* 2012;49:80–9.
- [18] Qiu M, Raymaekers B. The load-carrying capacity and friction coefficient of incompressible textured parallel slider bearings with surface roughness inside the texture features. *Proc Inst Mech Eng Part J J Eng Tribol* 2015;229:547–56.
- [19] Dobrica M, Fillon M. About the validity of Reynolds equation and inertia effects in textured sliders of infinite width. *Proc Inst Mech Eng Part J J Eng Tribol* 2009;223: 69–78.
- [20] Gielis J. A generic geometric transformation that unifies a large range of natural and abstract shapes. *Am J Bot* 2003;90:333–8.



# Improving the surface durability of patterned AISI 316LM steels by nitriding treatment for dry friction sliding

A. Pavlik<sup>a,b,c</sup>, G. Marcos<sup>b,c,\*</sup>, M. Coulibaly<sup>a,c</sup>, J. Vincent<sup>c,d</sup>, T. Czerwicz<sup>b,c</sup>, S. Philippon<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> ENIM, University of Lorraine, Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3), UMR CNRS 7239, 7 rue Félix Savart, F-57070, Metz, France

<sup>b</sup> University of Lorraine, Institut Jean Lamour (IJL), UMR CNRS 7198, Campus ARTEM, 2 allée André Guinier, BP 50840, F-54000, Nancy, France

<sup>c</sup> University of Lorraine, Laboratory of Excellence Design of Alloy Metals for Low-Mass Structures (Labex DAMAS), 7 rue Félix Savart, F-57070, Metz, France

<sup>d</sup> Université de Lorraine, CNRS, Arts et Métiers ParisTech, Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3), UMR CNRS 7239, F-57000, Metz, France

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Dry  
Sliding  
Texture  
Wear

## ABSTRACT

In this study, different configurations of hard micro-patterns on AISI 316LM samples are obtained by a dry etching step followed by plasma nitriding. A “ball-on-plane” tribometer was used for low velocity reciprocal dry friction tests in order to characterise the influence of configurations on asperity lifetime, friction coefficient and wear mechanisms. The distance between asperities plays a key role in friction and wear behaviours by acting on contact pressure and development of debris. For a given ball dimension, pattern configuration determines the debris management at the contact and along the wear track. With 100 µm spacing between asperities, most part of the debris are simply trapped. At 300 µm, wear mechanisms are more complex with a debris recycling by the ball.

## 1. Introduction

Surface patterning is a part of surface engineering that consists in the etching of surfaces with patterns organized in networks, with different dimensions (from nano to millimetre scale) and geometries depending on the required applications or functionalities. Large varieties of domains are concerned including optics, biology, mechanics, combinatorial chemistry for sensing analysis or synthesis, microfluidics, surface energy, microelectronics ... [1–9]. To provide the patterns, the technical solutions must adapt to the material to be structured (chemical composition, shape and size of the pieces) and to the expected features [10–12]. Four technical classes of patterning were proposed by Bruzzone et al. [12]: adding material, removing material, moving material and self-forming.

In the case of steels, the main used patterning technique is laser surface texturing (LST). This material ablation technique belongs to the removing material class [13–15]. The main disadvantages of this method are time-consuming processing due to the patterns made one by one and geometrical limitation [16,17].

Numerous articles report the benefits of textured surfaces for

tribological applications, particularly with respect to lubricated friction [17–20]. The effects of surface patterning on dry friction are less documented. However, the application challenges are significant for conventional mechanical applications such as machining [21] but also in microsystems and magnetic storage [22]. The nature of the textured surfaces is a determining parameter in dry sliding. Xing et al. [23] show that the laser textured TiC ceramics always exhibit higher coefficient of friction (COF) and excellent wear resistance compared with a smooth sample. Carrying out Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Pin-on-disk tests on micro-honeycomb structured metallic glass, Li et al. [24] show that the COF has a minimum value as the surface pitch dimension is modified. They explain this behaviour by a competitive effect between the contact area and local stress level.

Dry sliding on strip-like patterns obtained by LST has previously been investigated and reported by three teams [25–28]. Applied forces are relatively weak (1–5 mN) to avoid a fast wearout of texture induced by LST. Although steel surface texture is very vulnerable to wear during the sliding, literature [28] shows that an increasing hardness by martensitic formation improves its durability. In the present work, linear grooves causes a friction anisotropy during sliding [26,27].

\* Corresponding author. University of Lorraine, Institut Jean Lamour (IJL), UMR CNRS 7198, Campus ARTEM, 2 allée André Guinier, BP 50840, F-54000, Nancy, France.

E-mail address: [gregory.marcos@univ-lorraine.fr](mailto:gregory.marcos@univ-lorraine.fr) (G. Marcos).

<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106232>

Received 30 October 2019; Received in revised form 24 January 2020; Accepted 29 January 2020

Available online 1 February 2020

0301-679X/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Table 1**

Experimental conditions used in the MDECRC device for the duplex treatments.

| Condition               | Gas Mixture                           | Pressure (Pa) | Substrate Bias (V) | Temperature (°C)  | Duration (h) |
|-------------------------|---------------------------------------|---------------|--------------------|-------------------|--------------|
| C1 (patterning)         | 95%Ar – 5%H <sub>2</sub>              | 2.5           | - 400              | Heating up to 400 | 10           |
| C2 (surface activation) | 20%Ar – 20%H <sub>2</sub>             | 1             | -100               | Heating up to 400 | 0.33         |
| C3 (nitriding)          | 80%N <sub>2</sub> – 20%H <sub>2</sub> | 1.9           | - 50               | 400               | 8            |

Rosenkranz et al. [25] showed that all textured samples exhibited a lower kinetic COF than for smooth samples, with lower values for transverse oriented grooves than for longitudinal ones. To take into account the effect of friction anisotropy, Yu and Wang [26,27] defined the ratio of groove width to tip radius  $b/R$  as the relative pattern size. If this latter ratio is lower than  $10^{-3}$ , the COF decreases when the grooves are oriented perpendicularly to friction direction while, at the opposite, it increases for ratios  $b/R$  greater than  $10^{-1}$ . Wang et al. [28] investigated the effect of groove spacing on the dry tribological properties of textured stainless-steel sliding against Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic ball, and found that the groove spacing had an influence on the friction and wear properties. The mean COF can be reduced or increased by modulating the groove spacing.

As mentioned further above, texture durability is a critical feature that has to be considered in patterning. Regarding steels, nitriding is a promising way to increase the durability. Below 420 °C, for an austenitic stainless steel, a plasma-assisted nitriding (PAN) treatment forms the so-called expanded austenite phase ( $\gamma_N$ ). The  $\gamma_N$  phase is supposed to be a metastable nitrogen supersaturated solid solution with a disordered fcc-type crystalline structure and a distorted crystal lattice [29,30]. The favourable tribological properties of this phase are due to the high nitrogen content (from 20 to 35 at%), inducing high compressive residual stresses (from 1 to 5 GPa) [30]. The phase transformation to  $\gamma_N$  leads to an increase in the wear resistance of the nitrided surfaces and to a transition of wear mechanism from severe adhesive mode to mild abrasive type with tribo-oxidation [31–35]. Combining surface patterning and nitriding for tribological purposes is not so common [36, 37]. Borghi et al. [36] have performed such duplex treatment by laser patterning of nitrided ferritic steel, whereas Lin et al. [37] nitrided a non-deterministic pattern performed by electrochemical etching.

The aim of this work is to demonstrate the feasibility and to discuss the durability of metal patterns obtained by using a duplex treatment on austenitic stainless steels substrates. This duplex treatment combines a sputtering step and a following plasma-assisted nitriding. This functionalization process belongs to the removing material class and is an alternative to LST technologies [12]. The tribological properties of linear, unidirectional and homogeneous strip-like nitrided patterns are studied using a conventional “ball-on-plane” tribometer in reciprocal

dry sliding and ambient conditions. The number of ball motion cycles are set at a relevant value of 1000 cycles in order to study the wear resistance, in comparison with non-nitrided patterns. Two different spacings between consecutive surface asperities - 100 and 300  $\mu\text{m}$  - were tested. These different spacing configurations enable to study the role of wear debris on the dry interaction process and their distribution along the contact track. From the experimental analysis, scenarios of wear mechanisms are proposed in the discussion.

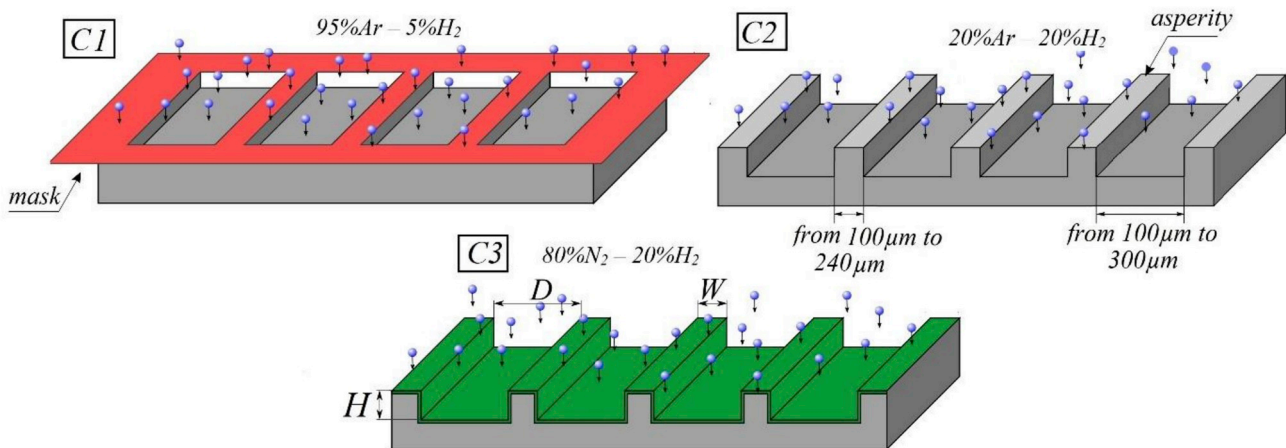
## 2. Materials and methods

### 2.1. Duplex treatment

The tested samples are 4 mm thick discs made of austenitic stainless steel (AISI 316 LM; 17 wt% Cr, 13 wt% Ni, 2 wt% Mo, 0.5 wt% Si, 0.2 wt% Mn and 0.02 wt% C) provided from a cylindrical bar (diameter: 24 mm). Before treatment, each sample is mirror polished, cleaned in ethanol and dried. The whole nitriding stage is performed in a MDECRC-type (Multi-Dipolar Electron Cyclotron Resonance) plasma reactor [38].

The surface patterning process is carried out by dry plasma etching induced by ion bombardment. The samples are placed on the substrate holder and covered by masks (thin metal plates of 250  $\mu\text{m}$  of thickness) previously drilled by laser beam. Once the limit vacuum is established (around  $10^{-4}$  Pa), a plasma mixture of Ar/H<sub>2</sub> is switched on under C1 conditions (see Table 1). A DC bias of -400 V is imposed to the substrate holder to create a strong ion bombardment inducing sputtering mechanisms of the samples through the masks. For C1 conditions, the etching rate is around 1  $\mu\text{m}/\text{h}$ . During the process, the substrate temperature remains below 400 °C, prohibiting any microstructural modification of the stainless steel. Next, the cooling step is carried out under vacuum before the masks are removed from the patterned surfaces. In the rest of the paper, three textured patterns were designated by the spacing  $D$  and the asperity width  $W$ , e.g. W100-D300 pattern is a Duplex treated sample with a spacing between consecutive asperities of 300  $\mu\text{m}$  and 100  $\mu\text{m}$  width asperities (Fig. 1).

In order to harden the resulting patterns, a plasma-assisted nitriding treatment is applied [39]. A preliminary step of surface cleaning and activation is conducted under C2 conditions (Table 1). The DC bias

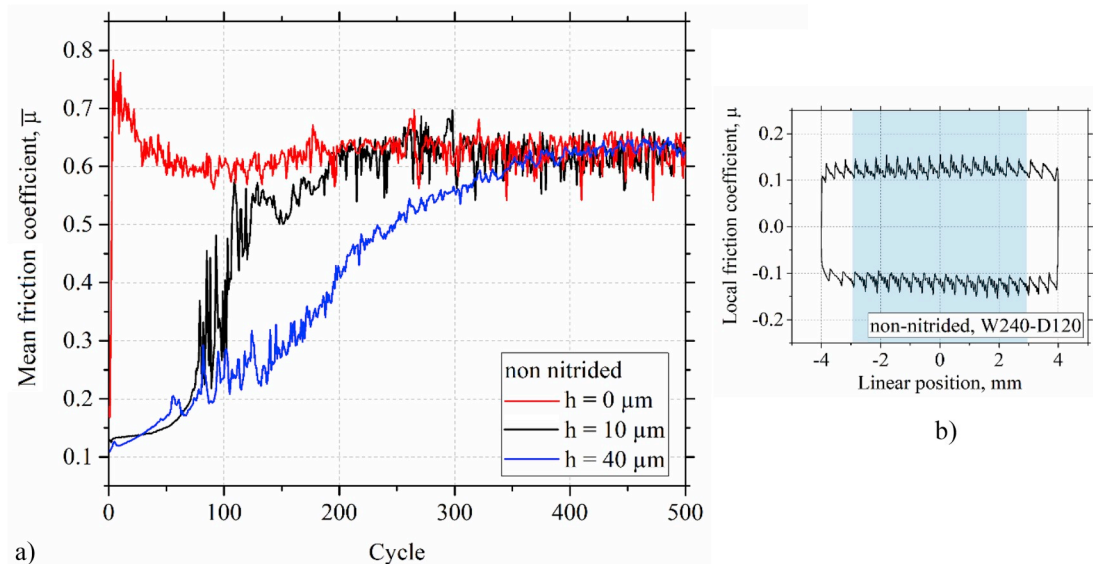


**Fig. 1.** Schematic illustration of Duplex treatment steps occurring in a MDECRC-type plasma reactor. C1: patterning; C2: surface activation; C3: nitriding (see Table 1).  $D$  is the spacing between consecutive asperities,  $W$  is the asperity width and  $H$  is the asperity height.

**Table 2**

Test conditions used for dry sliding experiments.

| Surface         | PAN          | Height ( $\mu\text{m}$ ) | Sliding distance (cycles) | Frequency (Hz) | Stroke (mm) | Counterpart material |
|-----------------|--------------|--------------------------|---------------------------|----------------|-------------|----------------------|
| Without texture | non nitrided | N/A                      | 500                       | 0.1            | 8           | alumina              |
| W240-D120       | non nitrided | H = 10                   | 500                       | 0.1            | 8           | alumina              |
| W240-D120       | non nitrided | H = 40                   | 500                       | 0.1            | 8           | alumina              |
| Without texture | nitrided     | N/A                      | 1000                      | 0.1            | 8           | alumina              |
| W100-D100       | nitrided     | H = 11                   | 1000                      | 0.1            | 8           | alumina              |
| W100-D300       | nitrided     | H = 11                   | 1000                      | 0.1            | 8           | alumina              |



**Fig. 2.** a) Mean friction coefficient evolution vs cycle number for dry sliding tests on textured W240-D120 AISI 316L samples, with asperity heights  $H = 0 \mu\text{m}$  (polished sample),  $10 \mu\text{m}$  and  $40 \mu\text{m}$ , sliding against alumina under a 5 N load. b) Local friction coefficient development for the 15th cycle of sliding ( $H = 10 \mu\text{m}$ ).

imposed to the substrate holder is sufficient to remove the surface contaminants (including possible oxide layer) but too low to damage the patterns. During this step, the samples are progressively heated to reach the nitriding temperature ( $400^\circ\text{C}$ ). According to C3 conditions (Table 1), the time of nitriding treatment is 8 h. After that, the cooling step is achieved under vacuum.

## 2.2. Friction experiments

Friction tests are performed by a commercial “ball-on-plane” tribometer device (Anton Paar TRN) by reciprocating sliding motion setup at room temperature. Each experiment is carried out 3 times with a 6 mm diameter alumina ball counterpart. A constant applied normal load of 5 N is set for all the testing experiments. The ball slides against the steel plate at a 0.1 Hz frequency along 8 mm long sliding stroke. The total testing sliding length after 1000 cycles corresponds to a distance of about 16 m. A ball made of alumina is chosen due to its high chemical inertia and hardness similar to those of expanded austenite.

The aim of the present investigation is to further understand the mechanisms involved by the layout of the asperities and their effects on tribological properties of the chosen tribo-pair in dry conditions. For this purpose, the spacing between straight strip-like asperities transversally oriented with respect to the motion direction is set at  $100 \mu\text{m}$ ,  $120 \mu\text{m}$  and  $300 \mu\text{m}$ . Their maximum height after the patterning is around  $10 \mu\text{m}$  for W100-D100 and W100-D300, and  $40 \mu\text{m}$  for W240-D120. It should be noted that the sample W240-D120 is textured but not nitrided in order to study the durability depending on patterns height. Dry sliding tests were conducted according to the parameters given in Table 2.

The acquisition of the COF is provided by the own CPU of the “ball-on-plane” tribometer device from Coulomb’s law. All signals are

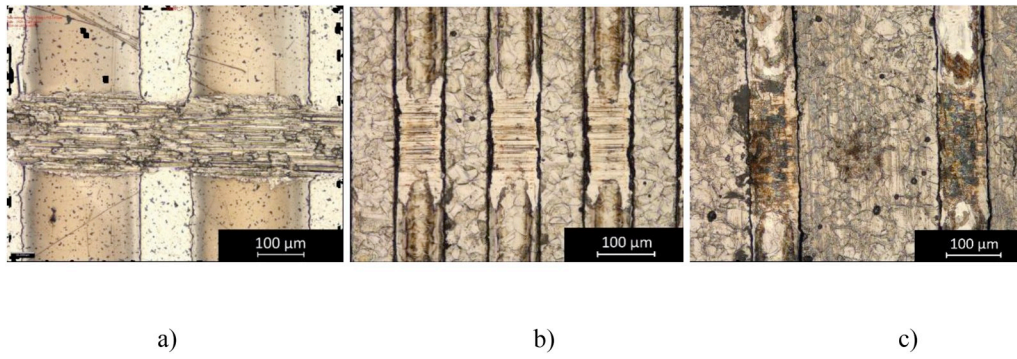
recorded at 400 Hz storage frequency and the COF mean value is extracted from data for each cycle of friction assuming a constant normal force. Due to the sinusoidal sliding velocity with static friction at both track tips and a maximum value ( $2.15 \text{ mm s}^{-1}$ ) in the central part of the track, the mean value of the COF was calculated from the data (see Fig. 2) obtained at the 4.8 mm long central part of the track.

## 2.3. The observations and measurements of the surface

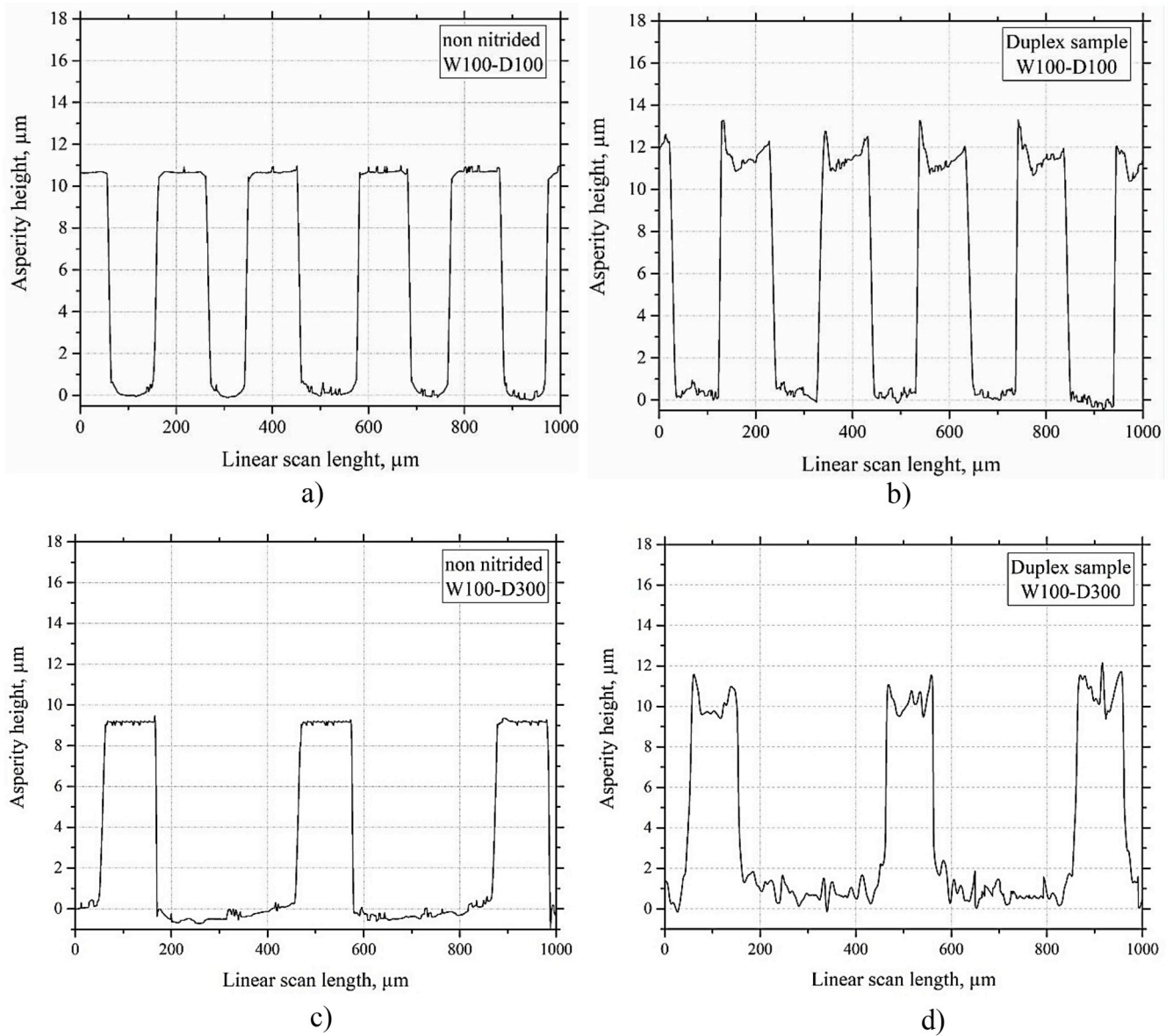
The surface of the specimens was observed before and after friction tests using both optical and scanning electron microscopy (SEM). The optical microscope used, an Alicona Infinite Focus, is able to measure the surface topography using a method called Focus-Variation. The combination of a small depth of focus optical system, a motorised focus and image processing makes it possible to acquire the surface topography. A full focus 2D image can then be correlated from colour 3D and colours data. From the surface topography, 1D profiles of the functional surface after etching and nitriding can be obtained. A  $20\times$  lens were retained for the observations by optical microscopy. The measured area is  $10.7 \times 1.45 \text{ mm}^2$ . In these conditions, the surface topography resolution is  $2.7 \mu\text{m}$  in lateral and  $28 \text{ nm}$  in vertical directions. Profiles of the textured surface can be extracted from the 3D data. In a first time, profiles are obtained on non-worn surfaces in order to characterise the geometry of the patterns before and after the nitriding. In a second step, this method is used to analyse the wear profiles, comparing the worn and non-worn neighbouring surfaces. The profiles presented in this work are calculated for a line width of  $70 \mu\text{m}$ .

For the structural, morphological, compositional observation and analysis, a ZEISS-SUPRA 40 field emission scanning electron microscope (FE-SEM with the unique VPSE detector) was used with secondary





**Fig. 3.** Optical micrographs of worn patterned surfaces of AISI 316L steel. a) W240-D120 after 500 cycles and Duplex treated AISI 316L samples. b) W100-D100 after 1000 cycles of sliding. c) W100-D300 after 1000 cycles of sliding.



**Fig. 4.** Surface profiles of non-nitrided patterned surfaces. a) W100-D100 non-nitrided samples. b) W100-D100 duplex treated samples. c) W100-D300 non-nitrided samples. d) W100-D300 duplex treated samples.

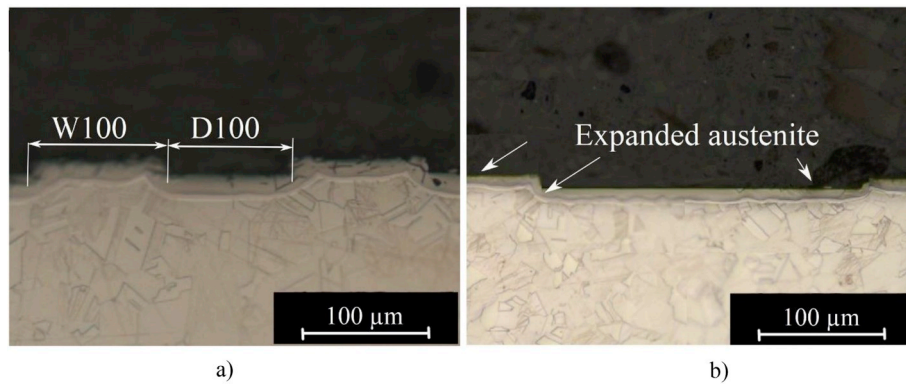


Fig. 5. Cross sections of Duplex treated samples. a) W100-D100. b) W100-D300.

electron image resolution of between 1.0 nm (at 15 kV) and 2.1 nm (at 1 kV). The microscope is fitted with an energy division spectroscopy (EDS) detector.

### 3. Results

#### 3.1. Tribological tests on non-nitrided structured samples

Fig. 2 shows recorded curves of the COF versus the number of cycles during dry sliding tests on non-nitrided patterned surfaces W240-D120 for different heights of asperities: 0 µm, 10 µm and 40 µm. In this work, the height of asperity is considered as 0 µm for mirror polished sample. The polished specimen COF follows a transient regime which rapidly occurs for the first 50 cycles (0.8 m), while the COF of textured samples is initially lower and characterised by several distinct regions. At the beginning of the test, the friction curve is relatively smooth with a slight increase in friction coefficient. After a critical sliding distance, a rapid raise in friction coefficient appears, associated to strong fluctuations.

Fig. 3a presents optical images of the non-nitrided surface W240-D120 top view after 500 cycles of sliding on the sample with 40 µm initial asperity height. Verification of worn surfaces at the end of the test revealed that tribological process on non-nitrided specimens leads to the total removing of asperities, thus attesting the low durability of austenitic stainless-steel patterns.

The low wear resistance of the non nitrided samples induces a premature wear, which leads to the complete removal of asperities and gives the same steady state COF in all tests, including those performed on the only polished samples. These results indicate that identical contact areas are expected after removal of asperities for all non nitrided samples.

#### 3.2. Characterisation of structured samples

After PAN treatment, XRD analysis of nitrided patterns shows that no chromium nitride, nor ferrite are present in the nitrided layer.

For the sake of clarity, x and z-axis of surface profiles in Fig. 4 are presented at different scales. Fig. 4a and c show the square asperity shape obtained after 10 h of plasma sputtering through the masks, while Fig. 4b and d display the slight increase of asperity height and the rise of surface roughness after nitriding. In Figs. 5a and b, cross section images of the nitrided samples in the transverse plane with respect to the direction of asperity allow to identify the nitrided layer and the microstructure. To do this, the surfaces were polished and then electrochemically etched during 10 s in the oxalic acid. It can be seen that the whole surface is continuously protected by an expanded austenite layer. While the thickness of the nitrided layer is homogeneous on non-textured samples (21–23 µm), it is no longer so on textured surfaces. Thus, the thickness of the nitrided layer varies between 7 and

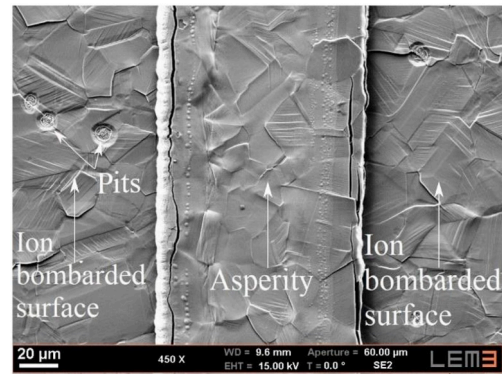


Fig. 6. SEM image of the top view of asperity on the Duplex treated W100-D100 surface before testing.

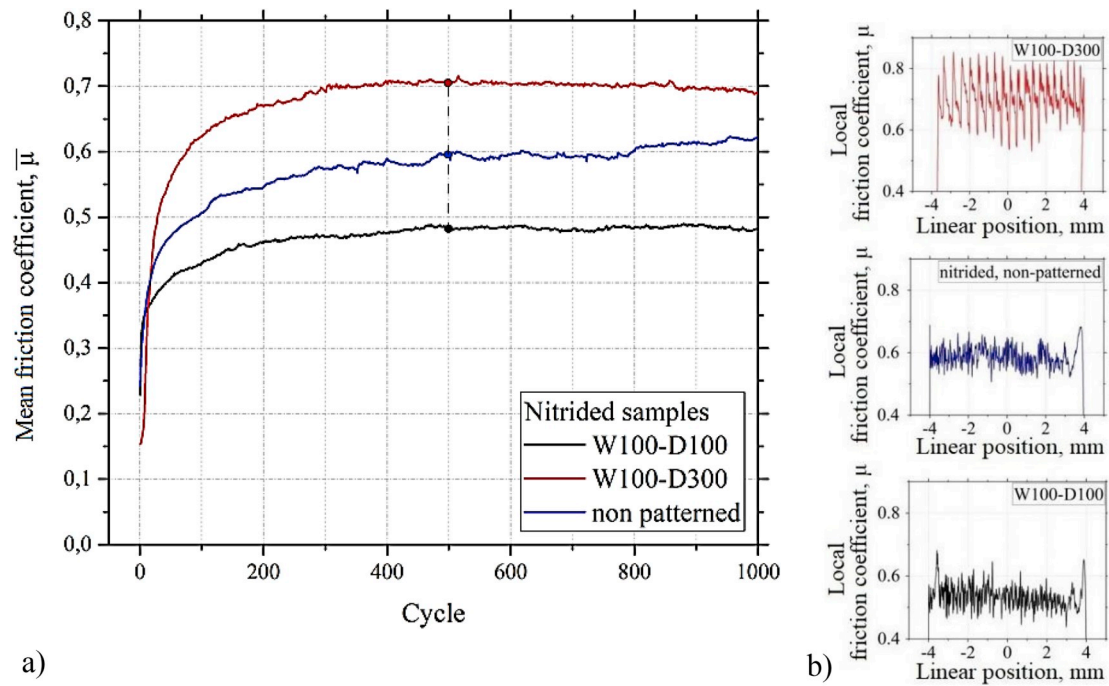
10 µm for the W100-D300 nitrided samples and between 5 and 20 µm for the W100-D100 nitrided samples.

As a consequence, after the nitriding, the entire asperity volume consists of expanded austenite. In addition, SEM image of the top view on the Duplex surface of W100-D100 sample is shown in Fig. 6. In this image, cracks can be observed at the edges of asperities, as they are distributed along the direction of asperity borders.

This surface cracking is due to plastic deformations induced by the high content of nitrogen (from 12 to 35% at.) and the very high residual compressive stresses (1–5 GPa) in the expanded austenite layer [30]. The anisotropic character of strain associated to the high values of internal stress produces deformation at grain boundary, entailing a degradation of the state of the surface, observable to the naked eye (Fig. 6). Such plastic deformation is revealed by slip lines at the top of the nitrided layer (Fig. 6). It was shown that internal stress also induces a lattice rotation of a few degrees ( $<5^\circ$ ) of the nitrided layer [40]. After the plasma nitriding of 316L at 400 °C, Stinville et al. [41] observed that very small cracks appeared after 1 h of nitriding with some damage, preferentially at the grain boundaries. As a consequence of these phenomena, the surface roughness increased at the top of asperity and at the groove (Fig. 4b and d). Thus, the arithmetical mean deviation (roughness Ra) in the bombarded part between asperities increased from 0.03 to 0.3 µm.

In Fig. 4b, d and 5, it should be noted that protrusions of about 1.5 µm height are observable at the edges of asperities. Swelling of the nitrided layer occurs in the direction perpendicular to the surface of the sample. Generally, the volume occupied by the nitrided layer is larger than that of the matrix. As a consequence, a local deformation of the crystal lattice occurs induced by the building-up of in-plane compressive stresses. The surface perpendicular to the sample is free to move under the action of these internal stresses. This phenomenon is associated to

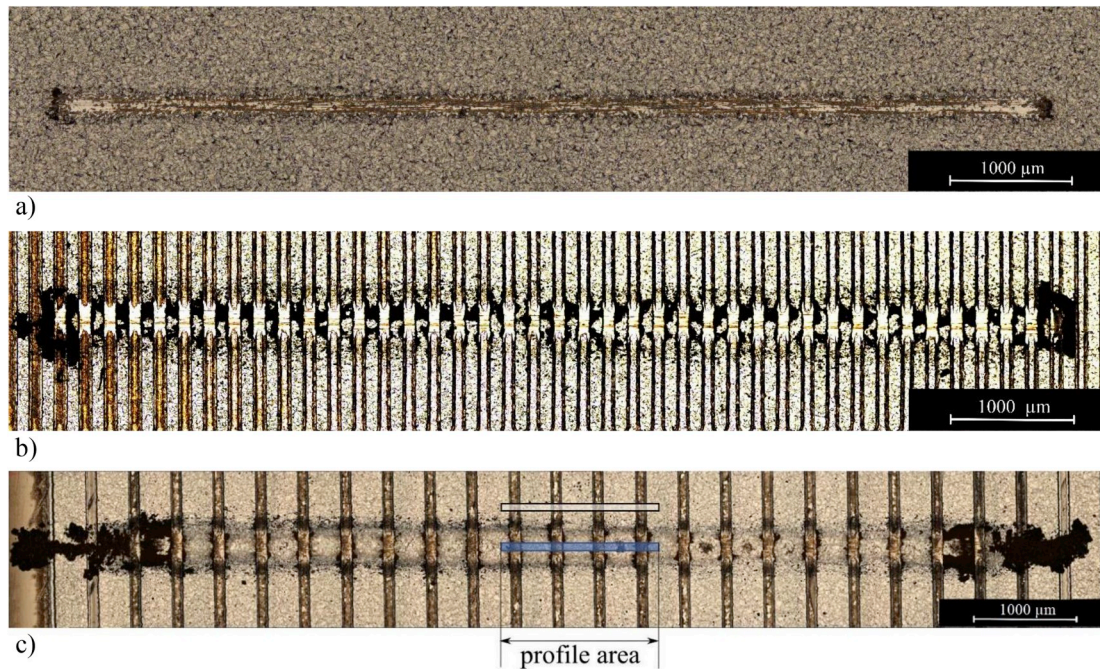




**Fig. 7.** Results of ball-on-plane sliding tests for nitrided surfaces - only nitrided and Duplex treated samples - against alumina ball counterpart under a load of 5 N. a) Mean friction coefficient (COF) evolution versus cycles number up to 1000 cycles of sliding. b) Local friction coefficients versus ball linear position for the 500th cycle of sliding.

the swelling of the nitrided layer in the perpendicular direction to the surface of the sample. Marcos et al. [39] observed an inhomogeneous swelling from 200 to 300 nm at the edges of cylindrical silica dots after nitriding in conditions similar to the ones used in this paper. The main consequence of this high local deformation is cracking at the border of the protrusion on the top side of the asperity. Furthermore, let us remind that the top surface of the asperity is not affected by ion bombarding during the sputtering process since it is covered by the mask. Therefore,

the grains seem to be more deformed at the sputtered surface and some pits are distributed non-homogeneously. According to De Vre and Muir's work [42], defects are sensitive to plasma etching conditions. As a consequence, etching of defects is faster or slower than the bulk material, thus creating pits (see Fig. 6) or pillars.



**Fig. 8.** Optical microscope images ( $\times 20$  magnification) of worn surfaces after 1000 cycles of sliding on nitrided surfaces. a) Only nitrided sample. b) W100-D100. c) W100-D300. The rectangular shapes in and outside the tracks show the selected zone for the profiles presented in Fig. 9.

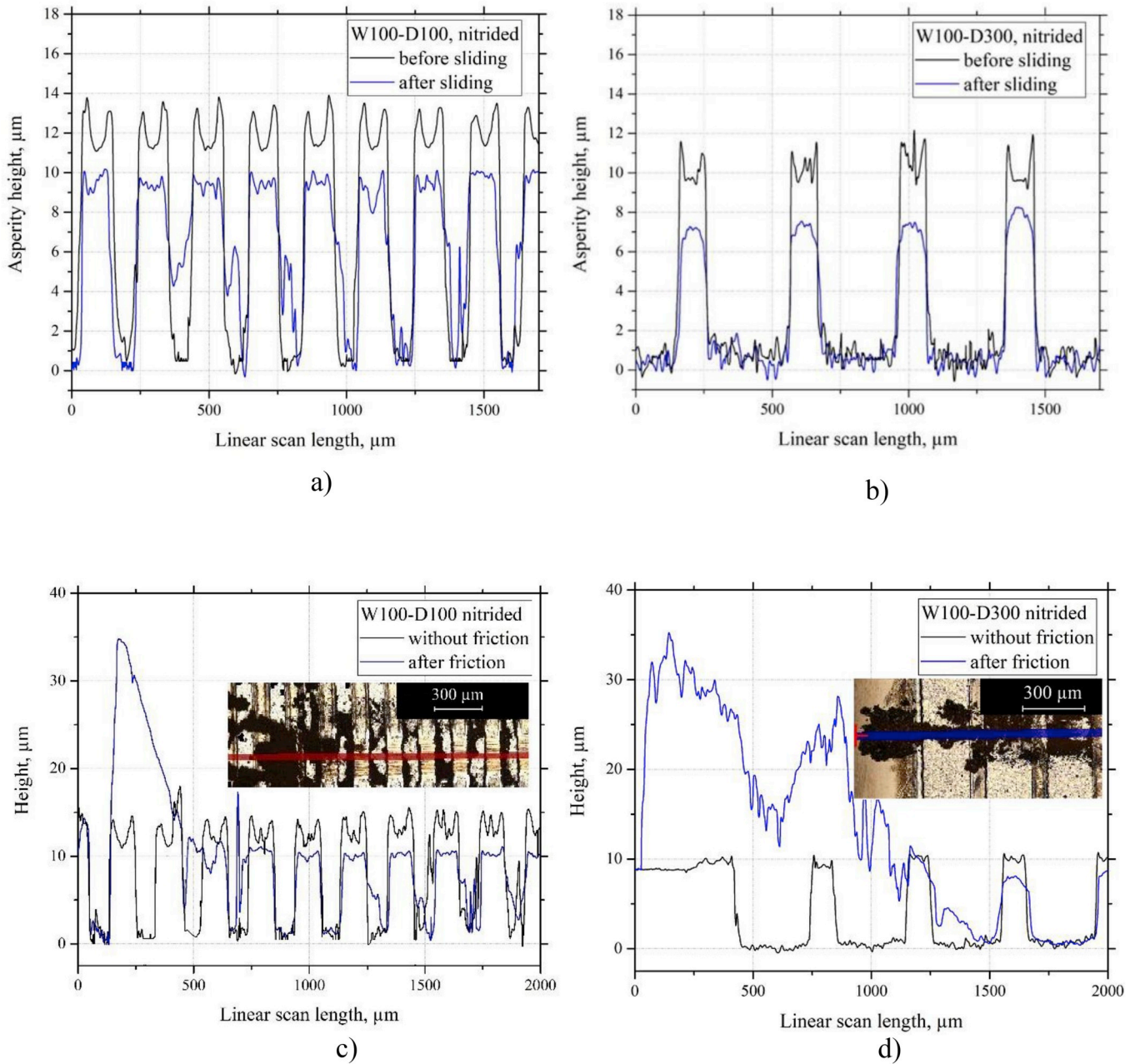


Fig. 9. Transversal profiles of raw and worn surfaces without cleaning, after 1000 cycles of sliding on Duplex treated samples. a,c) W100-D100. b,d) W100-D300.

### 3.3. Tribological tests on duplex samples

The graph in Fig. 7a shows the curves of mean COF vs number of cycles during the sliding test for nitrided surfaces with or without patterns W100-D100 and W100-D300. It can be seen that Duplex treatment can reduce or increase COF (0.5 for W100-D100 and 0.7 for W100-D300) in comparison with the nitrided non structured sample (0.6).

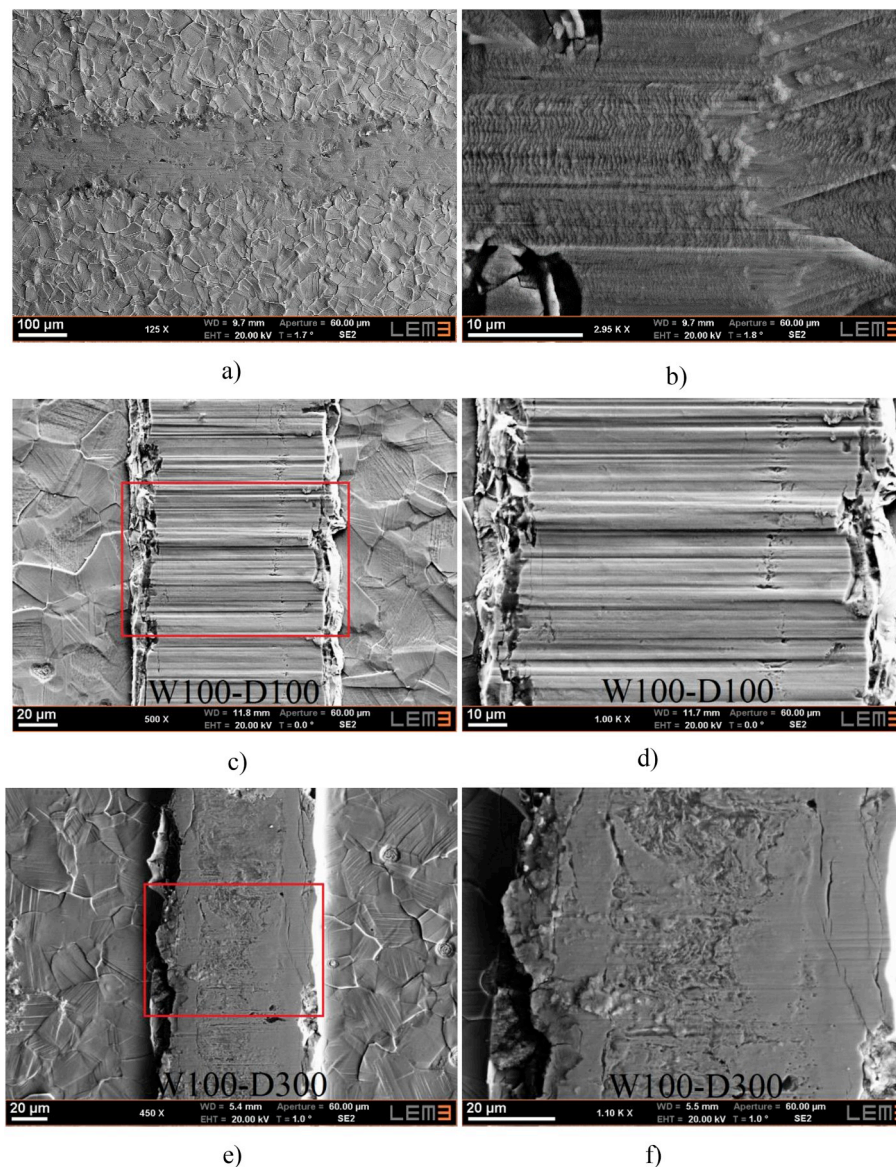
The stabilisation period for Duplex samples is reached before the end of the test (at about 450 cycles for W100-D100 and 300 cycles for W100-D300). In contrast, the COF for nitrided sample does not still stabilise after 1000 cycles of sliding, reaching a final value of 0.63.

On the other hand, the local COF versus ball linear position, during the 500th cycle of sliding test, for all three tested samples, is presented in Fig. 7b. Here, it should be noted that only the development of local COF for the first half of the cycle is given, since it is quite the same for the second half. At this scale, some fluctuations with different periodicities and amplitudes can be observed. Concerning W100-D300 specimen, the

number of fluctuations corresponds to the number of asperities (20 asperities) involved in the contact during the sliding. Regarding W100-D100 sample however, the development of local COF is rather similar to the one of the only nitrided sample with no correlation between the numbers of fluctuations and asperities at the contact (40 asperities). It should be noted that the bandwidth of the data acquisition system is probably not suitable for such a measurement. Because of this reason, current study is based on the mean COF data. Nevertheless, it is interesting to note that for W100-D300 case, the amplitude of fluctuations is higher, with a value of about 0.3, than for both non-structured nitrided sample ( $\approx 0.1$ ) and W100-D100 duplex sample ( $\approx 0.12$ ).

For further examination, optical images of the top views of the worn nitrided surface are presented in Fig. 8. All images were obtained after the sliding tests without cleaning the wear track. Under an optical microscope, the wear tracks exhibited a brown appearance, typical of oxidised surfaces. Noticeably, the formation of debris is more important for Duplex samples than for simply nitrided one. It can also be noticed





**Fig. 10.** SEM images of the top view on the worn asperity surface. a) and b) Nitrided non-structured sample. c) and d) W100-D100 sample. e) and f) W100-D300 sample.

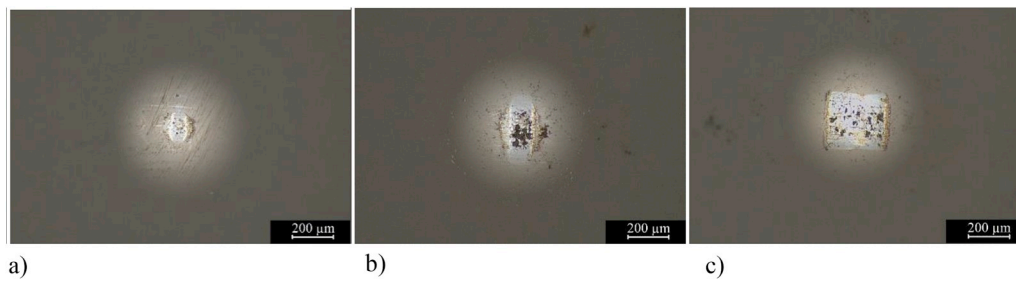
that, for non-structured nitrided and W100-D300 samples, wear debris are localised at the tips of the track. Furthermore, for W100-D100 sample, debris are also located between asperities, while for the W100-D300 sample, most of the debris are located at the extremities of the track, with an overflow spreading about 1 mm on each side of the track. The debris are preferably accumulated in the zones where friction is static or quasi-static.

Fig. 9 shows profiles in the transversal plane to the asperities of the duplex surfaces before and after the friction test. In order to highlight the presence of wear debris, tested surfaces were not cleaned after the sliding tests. The profiles presented in Fig. 9 a,b were taken in the centre of the track as shown in Fig. 8c. After 1000 cycles, the geometry of asperities was modified - slightly rounded - only for W100-D300 sample and their mean height was reduced for both samples. For the sample W100-D100, grooves are filled up with the wear debris over a depth of around 6 µm. On the W100-D300 sample surface however, there are no visible traces of particles between asperities. This observation is well correlated with those displayed in Fig. 8. Also, the presence of debris at the tips of the track for both duplex surfaces is clearly visible at the profiles in Fig. 9 c,d. The mean asperity height losses are  $1.8 \pm 0.4$  µm

and  $2.4 \pm 0.4$  µm respectively for the samples W100-D100 and W100-D300, hence showing that the wear volume per asperity is greater for sample W100-D300 than for W100-D100 one. But in return, it should be noted that, as the number of asperities in contact against the alumina ball is not the same between the two types of duplex samples – from 40 to 20 asperities when switching from W100-D100 to W100-D300 sample – the total wear volume in relation to the whole set of rubbed asperities remains higher for the W100-D100 specimen than for the W100-D300 one.

In Figs. 3b and 9, it can be clearly noted that the protrusions observed at the edges of the asperities (see Fig. 4b, d and 5) are removed during the friction test. Fig. 3b shows very clearly that the protrusions observed at the edges of the asperities are levelled or destroyed during the friction test. It can be seen that, up to 70 µm of protrusion disappears on each side of the wear trace (direction to sliding) and on both edges of each asperity. Moreover, the presence of cracks on their base (see Fig. 6) implies that their destruction occurs very early after the sliding test beginning.

By using optical and SEM microscopes (see Figs. 8 and 10), the widths of the wear tracks are measured and evaluated at  $120 \pm 10$  µm



**Fig. 11.** Optical microscope images of the worn surface top view of the alumina balls. a) Sliding against non-structured sample. b) Sliding against Duplex treated samples W100-D100. c) Sliding against Duplex treated samples W100-D300.

for the non-etched nitrided surface,  $210 \pm 20 \mu\text{m}$  for W100-D100 pattern and  $250 \pm 30 \mu\text{m}$  for W100-D300 configuration.

Examining the worn cleaned surfaces of alumina balls by optical microscopy (see Fig. 11) allows to emphasise the material transfer, appearing as dark patches, from the nitrided surfaces to the ball after any sliding test. Moreover, the worn surfaces of the balls have rectangular shapes when sliding against duplex samples (Fig. 11b and c), in contrast with the round shape of worn spot of  $60 \mu\text{m}$  radius observed with unstructured nitrided sample as counterpart (see Fig. 11a). The widths of the rectangular ball traces are  $120 \pm 10 \mu\text{m}$  for the W100-D100 sample and  $330 \pm 10 \mu\text{m}$  for the W100-D300 specimen, which almost correspond to the distance between asperities (D).

After cleaning, Fig. 3b and c clearly show that the bottom surface between asperities is not affected during the 1000 cycles of friction, since it remains similar to the surrounding surface of the untested wear track. Therefore, since this bottom surface was not subjected to wear, the ball is in fact in contact only with the surfaces of the top asperity. Consequently, the 16 mm sliding length per cycle observed for a flat non-patterned surface must be reduced to 8 mm for the W100-D100 sample and 4 mm for the W100-D300 one.

SEM analysis points out different wear and damage modes between treated samples. Concerning the nitrided non-patterned sample, Fig. 10a and b show a smearing of the debris on the affected sliding surface [43]. Fig. 10c and d reveal abrasive grooves with an average width of  $3 \mu\text{m}$ , continuously distributed over worn asperity top surface of W100-D100 sample. With regard to W100-D300 sample, Fig. 10e and f display discontinuous abrasive traces on the wear track. Some cracks can also be observed perpendicularly to the sliding motion. It should be also noted some abrasion marks and debris on the worn surface of both duplex treated samples (especially on W100-D300 sample).

## 4. Discussions

### 4.1. Sliding on structured non-nitrided samples

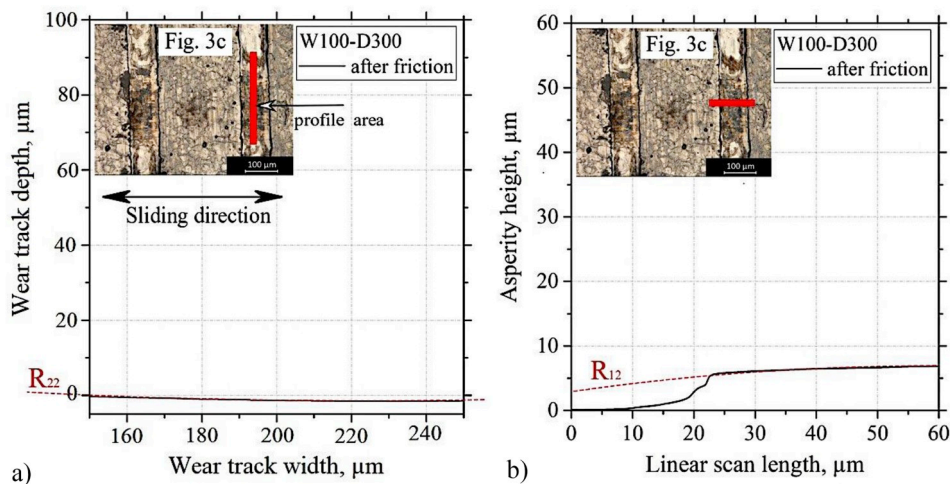
The fast increase in the COF with respect to time (see Fig. 2) was also observed by Conradi et al. [44] on the same material and in the same tribological testing conditions. This phenomenon can be explained by the strong interaction induced by the deposition and smearing of wear particles in the contact zone. The particles are strongly interacting in the contact zone, as they tend to continuously agglomerate and collapse. Furthermore, wear particles are poorly shifted away and increase the ploughing component. In that case, the effect of the storage volume of the grooves to remove wear debris from the contact zone is very poor due to the non-durable character of the pattern [45]. As shown in Fig. 3a, the durability of the austenitic structured surface is not long enough to provide a persistent sliding with debris accumulation.

### 4.2. Sliding on nitrided and duplex samples

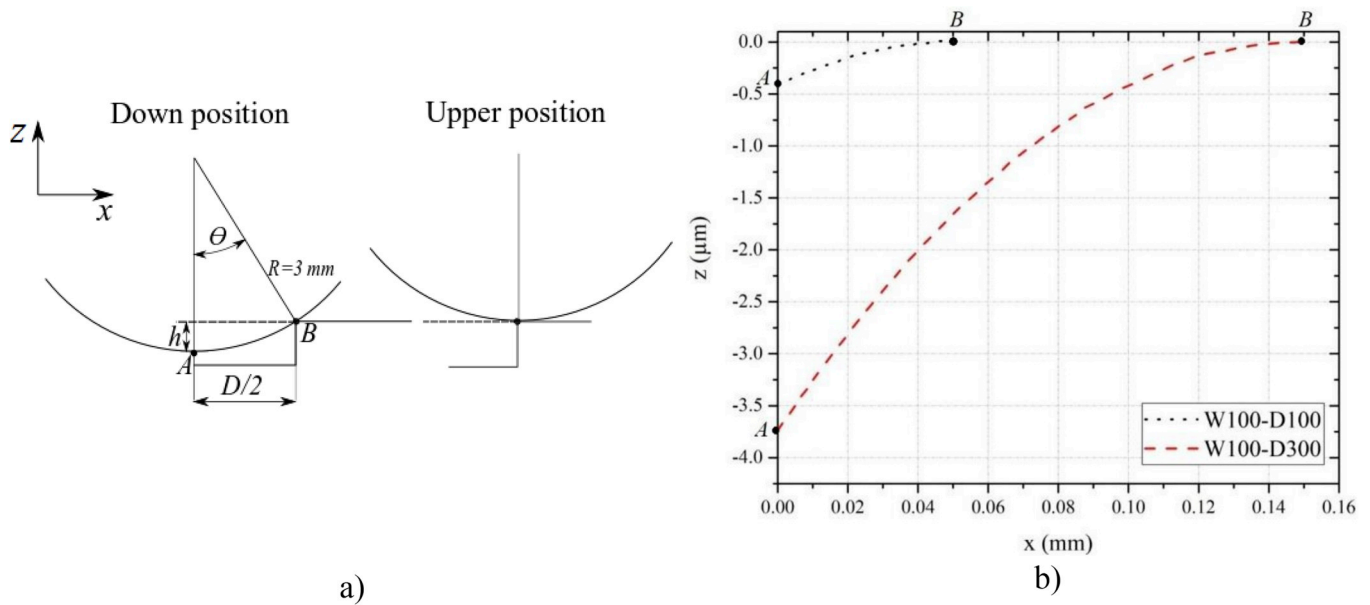
#### 4.2.1. Theoretical approaches

In order to explain the mechanical response to friction of the nitrided layers with or without texturing, two theoretical approaches are considered. The first one concerns the Hertz pressure, generated by the ball on a flat or textured surface. The second approach uses an energetic principle applied to the dynamics of the tribometer counter-ball on the textured layers.

By simply considering the static elastic contact between two isotropic and homogeneous bodies, it is possible to calculate Hertz pressure applied on the surfaces of nitrided samples [46,47]. The Young modulus and the Poisson ratio are respectively 380 GPa and 0.26 for the alumina ball [48], and 240–270 GPa [49–51] and 0.28 [52] for the



**Fig. 12.** Measurement of the radii of curvature for the patterned W100-D300 sample after 1000 cycles of sliding along transversal (a) and longitudinal (b) directions with respect to the sliding direction.



**Fig. 13.** Trajectories of a counter-ball material point during the whole interaction time between the ball and an asperity edge from lower A to upper B position. X-axis corresponds to the sliding direction and z-axis designates the depth from the asperity top surface. a) Schematic representation of geometrical configuration of the contact in lower and upper positions. b) Trajectory for ball sliding against W100-D100, the black line, and W100-D300, the red line. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

nitrided austenitic stainless steel. Implementing the Hertz contact theory under the sphere-plate configuration leads to a maximum contact pressure of around 0.9 GPa. In order to estimate the Hertz pressure after 1000 cycles of sliding tests on duplex treated surfaces, the radii of curvature measurement in transversal and longitudinal directions with respect to the sliding direction are attempted. In the case of the W100-D300 sample (see Fig. 12), the contact surface against alumina ball is transversally concave (in asperity direction), with a radius of curvature  $R_{22} = 3.8 \text{ mm}$ , and longitudinally convex (in the sliding direction), with a radius of curvature  $R_{12} = 0.5 \text{ mm}$ . The maximum contact pressure is then evaluated to 2.1–2.2 GPa. Such a value should be considered as minimal, since the curvature radius  $R_{12}$  decreases during the sliding test. The radii of curvature measurement are not possible to perform for the W100-D100 configuration, since the asperity keeps a square cross section shape at the end of the test (see Fig. 9a). However, the Hertz contact theory shows that the contact pressure should be greater than 2 GPa in the latter pattern configuration.

According to the energetic approach, the alumina ball kinematics on the textured samples are calculated from tribo-pair dimensions, assuming no wear and a perfect asperity strip shape. Fig. 13a schematically shows the contact between one asperity with the counter ball in its lower and upper positions. The results of the dynamic study indicate that the applied normal load ( $F_N$ ) at the apparent contact surface is almost constant whatever the position and velocity of the ball with respect to the asperities and whatever the spacing between successive asperities. In every case of “ball-on-plane” sliding test, the normal load is equivalent to the 5 N nominal load set on the tribometer. The mechanical energy involved in the motion of the ball results from the works of normal and tangential forces. Since an experimental or theoretical estimation of the local tangential force is unreachable for this study, only the normal force work is considered. Hence, along the ball trajectory over a half distance between consecutive asperities ( $D/2$ ) from lower to upper ball position (see Fig. 13), the work of normal load amounts to  $2.10 \mu\text{J}$  and  $18.75 \mu\text{J}$  respectively for W100-D100 and W100-D300 configurations. Assuming that, for the same sliding velocity, the tangential force applied on an asperity edge in contact with the counter ball is at least greater for the patterns with spacing  $D = 300 \mu\text{m}$  than for those with  $D = 100 \mu\text{m}$ , we can conclude that the mechanical energy involved during the entire time

of the interaction between the ball and asperity is much higher for the W100-D300 sample than for the W100-D100 one. Finally, the average mechanical power provided by the ball when sliding against an asperity edge can be calculated knowing the sliding velocity, which follows a time sinusoidal development. The results of this energetic model show that the average mechanical power is always higher for the W100-D300 patterns as compared to W100-D100 ones. In addition, the ratio of the higher to lower powers decreases with speed from 5 to 3 for an average speed ranging from the minimum value (0.2 mm/s) to the maximum value (2.5 mm/s).

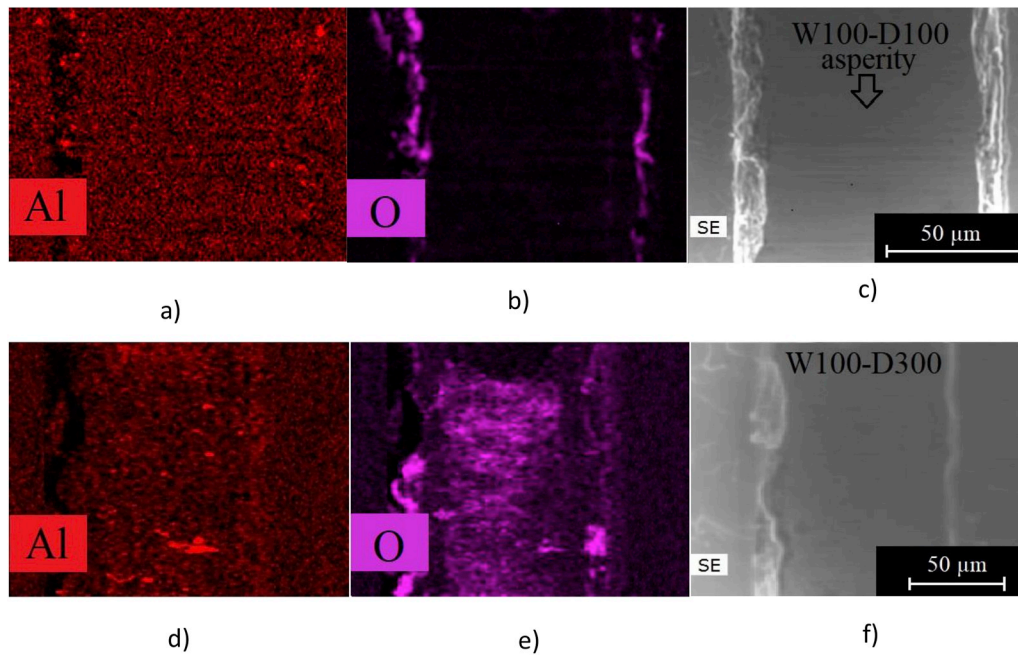
#### 4.2.2. Role of debris in friction

Luo et al. [35] clearly demonstrated the formation of a tribofilm in the case of the friction of alumina balls on non-textured expanded austenite. Fish-scale textures observed in the non-patterned nitrided samples in Fig. 10 are a typical sign of tribofilm presence [35]. According to these authors, the fish-scale patterns results from compacted wear powders forming a thin tribofilm on the worn surface. The wear debris are engaged in the sliding contact, leading to a mild three-body abrasive wear and tribo-oxidation [32–35] for thick nitrided layers. The self-mating sliding contacts between the worn surfaces and the transferred materials covering the ball surface give relatively high friction coefficients [35]. Furthermore, one of the consequences of the roughness induced by the anisotropic deformation of the surface grain during nitriding treatment [30] is to create reservoirs for debris. It results in a non-uniform tribofilm as it can be seen in Fig. 10a. Indeed, metallic debris, resulting from the shearing of particles on the worn surface [43], are present on the surface of a non-structured sample (Fig. 10b). It is known that adhesive bond between metals and ceramics is rather high [54]. Thus, debris shearing is usually taking place if the adhesion is strong.

To discuss the results obtained on duplex surfaces, it is important to consider how the debris are managed. An important factor is the distribution of the debris on the track during the friction test.

In the case of the W100-D100 configuration, a great part of the debris is accumulated in the topographic spacing between two consecutive asperities (see Figs. 8b and 9a). The maximum down positions of the ball is  $0.42 \mu\text{m}$  in this case. This is almost the same case after 1000 cycles of





**Fig. 14.** EDX mapping of oxygen and aluminum distribution on the worn duplex surfaces. a, b, c) For W100-D100 configuration. d, e, c) For W100-D300 configuration.

sliding since the geometry of asperities is still rectangular and the ball does not touch the bottom surface of the grooves. Even if some debris are attached to the ball, there is no contact either between the debris and the valley of the texture. When the ball arrives on an asperity, the rectangular profile allows a scraping of debris accumulated on the ball during the friction on the flat part of the asperities. So, most of the debris are removed from the contact and fall inside the grooves. Thus, the number of debris in the contact zone is considerably reduced, preventing the formation of a thick and continuous tribofilm. As it can be seen in Fig. 10c and d, the wear mechanism depicts an abrasive wear mode with a very different behaviour as compared to the only nitrided surface. Such an abrasive wear mechanism is not necessarily less severe than the three-body abrasive wear observed on the only nitrided sample [53]. As a matter of fact, the width of the wear track is more important for the W100-D100 configuration than for the simply nitrided one (Figs. 3 and 10). The ratio of the widths of the wear tracks is 1.75, while the ratio of the real sliding distances is 2. This can be explained by the very high Hertz pressures applied on the textured samples calculated by our theoretical model. So, the W100-D100 configuration gives very few benefits in terms of wear resistance.

However, except for the early beginning of the test, a significant gain in COF is obtained with the W100-D100 configuration compared to a simply nitrided layer. The ratio of W100-D100 to simply nitrided samples COFs is 0.8 after 500 cycles. This can be explained by the transition from an almost pure abrasive wear of the nitrided asperities, in W100-D100 configuration, to a more complex wear mode involving an interaction of the debris transferred by the ball and the tribofilm, in only nitrided configuration. This transition brings about an increase in COF according to Luo et al. [35].

In the case of the W100-D300 configuration, almost no debris are observed in the valleys between the asperities. They are accumulated at the wear track tips.

For this surface nitrided texture, the energetic model described further above estimates the counter ball maximum descent to 3.75 µm inside the grooves. As the shape of asperities is progressively rounded by wear mechanism during friction, this depth of ball penetration gets higher with the number of sliding cycles. Furthermore, even if asperities undergo severe wear, i.e. a height reduction, their final 7 µm height after

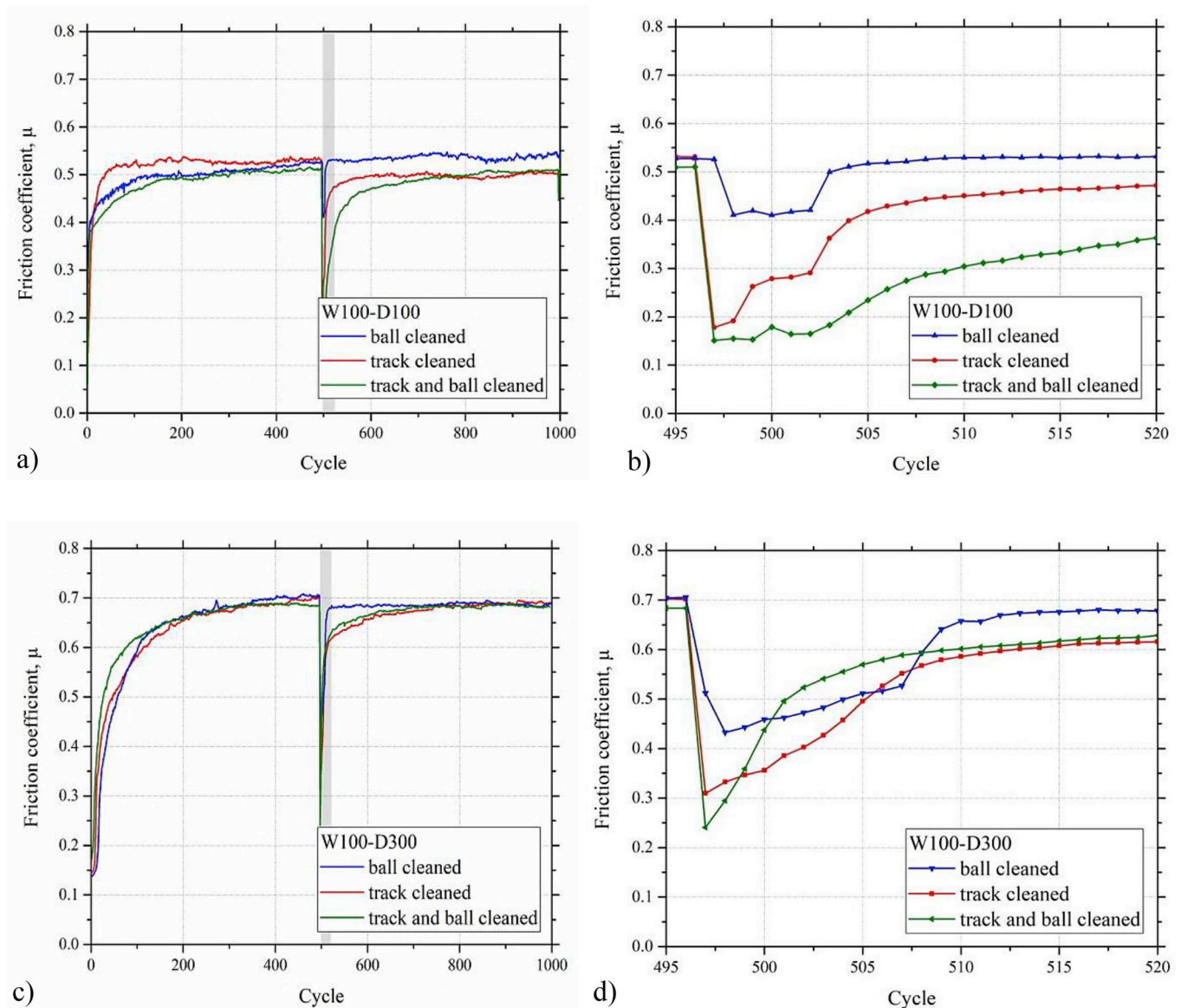
1000 cycles is not low enough to cause the contact on the bottom surface of the grooves. However, the ball penetration depth is sufficient to attach and transport the fallen debris along the wear track. For this reason, a carrying and a re-introduction of debris into the friction area - on the top of asperities - are observed for the W100-D300 pattern as compared to W100-D100 one.

Therefore, the number of debris in the contact zone of the W100-D300 sample is important and a thick and almost homogeneous tribofilm is formed as it is also the case for non-textured nitrided samples (Fig. 10). Wear is very severe for that configuration as it can be seen in Fig. 9 and by comparison of the higher width of the wear tracks with those of other configurations. By reference with the simply nitrided samples, the ratio between the widths of the wear tracks is 2, compared to the factor 3 obtained from the ratio of real sliding distances. Three reasons can explain such a severe wear. First, the very high Hertz pressures calculated by our theoretical model. However, only the Hertz pressure cannot explain the difference between W100-D100 and W100-D300 configurations. Secondly, it has been shown that, whatever the sliding speed, the average mechanical power provided by the ball to an asperity is higher for W100-D300 configuration than for W100-D100 one. Such reasoning is very well supported by the size of the wear traces measured on the ball in both configurations (120 × 260 mm for W100-D100 and 330 × 260 mm for W100-D300). The highest COF measured for the W100-D300 contribution is probably due to the fact that the highest mechanical power transferred from the ball contributes to the enhancement of particles shearing. The cracks observed on Fig. 10e and f indicate and confirm the plastic deformation of the tribofilm.

Fig. 14 shows the mapping of the distribution of chemical elements on the surfaces of the two duplex samples. Based on the presented data, it can be noted that the tribofilm is constituted by metallic oxides and is thicker and more homogeneous for W100-D300 configuration. In addition, incrustation of alumina particles through the worn surface is visible for this configuration, which is not the case on the surface of W100-D100 texture.

Concerning W100-D300 layout, the wear process is more complex and is a combination of several mechanisms: abrasion, adhesive friction, fatigue, and delamination through oxidation. All these processes





**Fig. 15.** Friction coefficient after the sliding on Duplex treated samples with ball cleaning, wear track cleaning, or both ball and track cleaning after 500 cycles. a, b) For W100-D100 configuration. c, d) For W100-D300 configuration.

together contribute to the increase in wear and average COF.

#### 4.2.3. Sliding tests with surface cleaning

For a deeper understanding of the role of wear products in the friction processes, sliding tests were performed with a surface cleaning after 500 cycles of friction. Three sliding tests were carried out on both W100-D100 and W100-D300 samples. In the first case, both surfaces of alumina ball and duplex surfaces were subjected to cleaning. For the second and third tests, only one body of the tribo-pair was cleaned: on the one hand, ethanol cleaning was performed exclusively on the duplex surface, and on the other hand, only the ball surface was cleaned. The results are presented in Fig. 15.

The discrepancy between the three curves before the cleaning step illustrates the spreading of the experimental results. At the early beginning (less than 10 cycles), the mean COF is higher for W100-D100 configuration than for W100-D300 one. It corresponds to a running in period for which the formation and compaction of debris are faster than for W100-D100 layout. It is probably related to a different state of internal stress level in the protrusions located at the edge of asperities.

After cleaning, COF decreases for each configuration, but no longer

reaches its initial values. This can be explained by the evolution of the wear over time, including not only an increase in the real contact area, but also oxidation reactions on the same area. Based on the graphs presented in Fig. 15, it can be concluded that, for both samples, the reduction level in the COFs obviously depends on the cleaned surface area. Thus, the maximum COF reduction is reached when cleaning both surfaces, rather than only ball cleaning.

For both configurations, cleaning the ball has very little effect on the COF. The presence and management of debris on the trace of friction thus play a leading role on the behaviour of COF. By assuming a much thicker tribofilm for the W100-D300 configuration, its contribution to friction can be estimated. The difference between the minimum values of the COFs after cleaning is 0.1 for both configurations. Surprisingly, the COFs reach a lower limit value after cleaning the surface for the W100-D100 layout, unlike for the W100-D300 configuration. In this case, the efficiency of the debris storage is improved if some of the debris presented on the track are removed.

## 5. Conclusion

Within the frame of improving the dry sliding properties of steels, nitriding treatments were conducted on linear strip-like patterns etched in AISI 316LM samples in two configurations: W100-D100 and W100-D300, W being the width of asperity and D the distance between them, in micrometers. Such patterns were obtained by ion etching in a MDECR plasma reactor through masks. The same device was used for the low-temperature nitriding treatment (400 °C), which results in expanded austenite layers. Tribological tests were performed by ball-on-plane dry reciprocal sliding tests carried out with an alumina ball under a load of 5 N.

First of all, the durability of non-nitrided AISI 316 LM patterned samples is shown to be very low. The texture is completely destroyed after a few hundred cycles. We found a strong reduction of wear for all the nitrided textured samples. The height loss of asperities is measured after the sliding test by optical profilometer. It also reveals a different repartition of the wear debris along the tracks between both patterned configurations. Wear debris are found within the valleys of W100-D100 configuration, whereas negligible quantities of debris are observed in the valleys of W100-D300 configuration. In addition, debris accumulations occur at the tips of the wear tracks. Such accumulation is higher for the W100-D300 configuration. After nitriding, the average COF is found to be dependent on the configurations of the patterns. A duplex treatment increases the average COF for the W100-D300 samples and reduces it for the W100-D100 ones. These observations are linked to the wear mechanisms appearing to be different for the two patterns configurations: abrasive mode for the W100-D100, combination of abrasive, adhesive, fatigue and oxidation modes for the W100-D300.

Hertz pressure based model demonstrates high contact pressures for both patterned configurations. In combination with geometric data provided by the optical profilometer, the model allows to estimate the contact pressure for the W100-D300 configuration to be from 2.1 to 2.2 GPa. Furthermore, energetic model shows that the mechanical energy produced during the interaction of the ball against the asperity edges is higher on W100-D300 than for W100-D100 configuration.

Finally, this study demonstrates that the durability of patterned surfaces can be widely improved by a nitriding treatment. Our results also open new perspectives to tailor friction properties by an appropriate patterns geometry.

## Funding

This work is financially supported by the “Grand-Est” Region of France and Labex DAMAS, the Laboratory of Excellence ‘DAMAS’ (Design of Alloy Metals for low-mAss Structures).

## Credit authors statement

The research team at the IJL laboratory contributed to the realization of the duplex surfaces and their characterizations. The research team at LEM 3 laboratory contributed to the friction tests and to the study of the wear mechanisms.

## Acknowledgement

We are grateful to the service of University of Lorraine and Marjorie Antoni for proofreading our manuscript.

## References

- [1] Kang CJ, Park SC. Semiconductor patterning technologies for nano devices. *Curr Appl Phys* 2008;8(6):656–8.
- [2] Xia Y, Qin D, Yin Y. Surface patterning and its application in wetting/dewetting studies. *Curr Opin Colloid Interface Sci* 2001;6(1):54–64.
- [3] Marchetto D, Rota A, Calabri L, Gazzadi GC, Menozzi C, Valeri S. Hydrophobic effect of surface patterning on Si surface. *Wear* 2010;268(3–4):488–92.
- [4] Cui Z, Rothman J, Klaui M, Lopez-Diaz L, Vaz CAF, Bland JAC. Fabrication of magnetic rings for high density memory devices. *Microelectron Eng* 2002;61: 577–83.
- [5] Etison I, Sher E. Improving fuel efficiency with laser surface textured piston rings. *Tribol Int* 2009;42(4):542–7.
- [6] Kovalchenko A, Ajayi O, Erdemir A, Fenske G. Friction and wear behavior of laser textured surface under lubricated initial point contact. *Wear* 2011;271(9–10): 1719–25.
- [7] Zum Gahr KH, Mathieu M, Brylka B. Friction control by surface engineering of ceramic sliding pairs in water. *Wear* 2007;263(7–12):920–9.
- [8] Ogaki R, Alexander M, Kingshott P. Chemical patterning in biointerface science. *Mater Today* 2010;13(4):22–35.
- [9] Czerwec T, Marcos G, Thiriet T, Guo Y, Belmonte T. Austenitic stainless steel patterning by plasma assisted diffusion treatments. In: IOP conference series: materials science and engineering, vol. 5. IOP Publishing; 2009, 012012. No. 1.
- [10] Geissler M, Xia Y. Patterning: principles and some new developments. *Adv Mater* 2004;16(15):1249–69.
- [11] Rajurkar KP, Levy G, Malshe A, Sundaram MM, McGeough J, Hu X, DeSilva A. Micro and nano machining by electro-physical and chemical processes. *CIRP Ann* 2006;55(2):643–66.
- [12] Bruzzone AAG, Costa HL, Lonardo PM, Lucca DA. Advances in engineered surfaces for functional performance. *CIRP Ann* 2008;57(2):750–69.
- [13] Wakuda M, Yamauchi Y, Kanzaki S, Yasuda Y. Effect of surface texturing on friction reduction between ceramic and steel materials under lubricated sliding contact. *Wear* 2003;254(3–4):356–63.
- [14] Mourier L, Mazuyer D, Lubrecht AA, Donnet C. Transient increase of film thickness in micro-textured EHL contacts. *Tribol Int* 2006;39(12):1745–56.
- [15] Greiner C, Schäfer M. Bio-inspired scale-like surface textures and their tribological properties. *Bioinspiration Biomimetics* 2015;10(4):044001.
- [16] Duarte M, Lasagni A, Giovannelli R, Narciso J, Louis E, Mücklich F. Increasing lubricant film lifetime by grooving periodical patterns using laser interference metallurgy. *Adv Eng Mater* 2008;10(6):554–8.
- [17] Fiaschi G, Di Lauro M, Ballestrazzi A, Rota A, Biscarini F, Valeri S. Tribological response of laser-textured steel pins with low-dimensional micrometric patterns. *Tribol Int* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.01.007>.
- [18] Ito S, Takahashi K, Sasaki S. Generation mechanism of friction anisotropy by surface texturing under boundary lubrication. *Tribol Int* 2019.
- [19] Panigrahi DK, Sarangi M. Tribological performance of positive deterministic textured surfaces in parallel sliding lubricated contacts: effect of texture size and height. *Proc IME J J Eng Tribol* 2020;1350650119897479.
- [20] Adjemout M, Andrieux A, Bouyer J, Brunetière N, Marcos G, Czerwec T. Influence of the real dimple shape on the performance of a textured mechanical seal. *Tribol Int* 2017;115:409–16.
- [21] Kawasegi N, Sugimori H, Morimoto H, Morita N, Hori I. Development of cutting tools with microscale and nanoscale textures to improve frictional behavior. *Precis Eng* 2009;33(3):248–54.
- [22] Bhusan B. Tribology and mechanics of magnetic storage devices. Springer Science & Business Media; 2012.
- [23] Xing Y, Deng J, Wu Z, Wu F. High friction and low wear properties of laser-textured ceramic surface under dry friction. *Optic Laser Technol* 2017;93:24–32.
- [24] Li N, Xu E, Liu Z, Wang X, Liu L. Tuning apparent friction coefficient by controlled patterning bulk metallic glasses surfaces. *Sci Rep* 2016;6:39388.
- [25] Rosenkranz A, Reinert L, Gachot C, Mücklich F. Alignment and wear debris effects between laser-patterned steel surfaces under dry sliding conditions. *Wear* 2014; 318(1–2):49–61.
- [26] Yu C, Yu H, Liu G, Chen W, He B, Wang QJ. Understanding topographic dependence of friction with micro-and nano-grooved surfaces. *Tribol Lett* 2014;53 (1):145–56.
- [27] Yu C, Wang QJ. Friction anisotropy with respect to topographic orientation. *Sci Rep* 2012;2:988.
- [28] Wang Z, Wang CW, Wang M, Zhao QZ. Manipulation of tribological properties of stainless steel by picosecond laser texturing and quenching. *Tribol Int* 2016;99: 14–22.
- [29] Sun Y, Li XY, Bell T. X-ray diffraction characterisation of low temperature plasma nitrided austenitic stainless steels. *J Mater Sci* 1999;34(19):4793–802.
- [30] Czerwec T, Andrieux A, Marcos G, Michel H. Is “expanded austenite” really a solid solution? Mössbauer observation of an annealed AISI 316L nitrided sample. *J Alloys Compd* 2019;811:151972.
- [31] Sun Y, Bell T. Sliding wear characteristics of low temperature plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. *Wear* 1998;218(1):34–42.
- [32] Li CX, Bell T. Sliding wear properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. *Wear* 2004;256(11–12):1144–52.
- [33] Lei MK, Zhu XM. Plasma-based low-energy ion implantation of austenitic stainless steel for improvement in wear and corrosion resistance. *Surf Coating Technol* 2005;193(1–3):22–8.
- [34] De Las Heras E, Santamaría DG, García-Luis A, Cabo A, Brizuela M, Ybarra G, Corengia P. Microstructure and wear behavior of DC-pulsed plasma nitrided AISI 316L austenitic stainless steel. *Plasma Process Polym* 2007;4(S1):S741–5.
- [35] Luo Q, Oluwafemi O, Kitchen M, Yang S. Tribological properties and wear mechanisms of DC pulse plasma nitrided austenitic stainless steel in dry reciprocating sliding tests. *Wear* 2017;376:1640–51.
- [36] Borghi A, Gualtieri E, Marchetto D, Moretti L, Valeri S. Tribological effects of surface texturing on nitriding steel for high-performance engine applications. *Wear* 2008;265(7–8):1046–51.

- [37] Lin N, Liu Q, Zou J, Guo J, Li D, Yuan S, Tang B. Surface texturing-plasma nitriding duplex treatment for improving tribological performance of AISI 316 stainless steel. *Materials* 2016;9(11):875.
- [38] Lacoste A, Lagarde T, Béchu S, Arnal Y, Pelletier J. Multi-dipolar plasmas for uniform processing: physics, design and performance. *Plasma Sources Sci Technol* 2002;11(4):407.
- [39] Marcos G, Guillet S, Cleymand F, Thiriet T, Czerwicz T. Stainless steel patterning by combination of micro-patterning and driven strain produced by plasma assisted nitriding. *Surf Coating Technol* 2011;205:S275–9.
- [40] Rivière JP, Templier C, Declémy A, Redjail O, Chumlyakov Y, Abrasonis G. Microstructure of expanded austenite in ion-nitrided AISI 316L single crystals. *Surf Coating Technol* 2007;201(19–20):8210–4.
- [41] Stinville JC, Villechaise P, Templier C, Riviere JP, Drouet M. Plasma nitriding of 316L austenitic stainless steel: experimental investigation of fatigue life and surface evolution. *Surf Coating Technol* 2010;204(12–13):1947–51.
- [42] DeVre M, Muir G. Advances in GaN dry etching process capabilities. *Plasma-Therm Technical Paper*; 2010.
- [43] Denape J, Berthier Y, Vincent L. Wear particle life in a sliding contact under dry conditions: third body approach. In: *Fundamentals of tribology and bridging the gap between the macro-and micro/nanoscales*. Dordrecht: Springer; 2001. p. 393–411.
- [44] Conradi M, Drnovšek A, Gregorčič P. Wettability and friction control of a stainless steel surface by combining nanosecond laser texturing and adsorption of superhydrophobic nanosilica particles. *Sci Rep* 2018;8(1):7457.
- [45] Hwang DH, Kim DE, Lee SJ. Influence of wear particle interaction in the sliding interface on friction of metals. *Wear* 1999;225:427–39.
- [46] Bhushan B. *Modern tribology handbook*, two volume set. CRC press; 2000.
- [47] Popov VL. *Contact mechanics and friction*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg; 2010. p. 231–53.
- [48] Totten GE. *Handbook of lubrication and tribology: volume I application and maintenance*. CRC Press; 2006.
- [49] Menendez E, Templier C, Abrasonis G, Lopez-Barbera JF, Nogués J, Temst K, Sort J. A combinatorial study of the mechanical and magnetic properties of a gradually nitrided austenitic stainless steel single crystal. *CrystEngComm* 2014;16(17): 3515–20.
- [50] Tromas C, Stinville JC, Templier C, Villechaise P. *Acta Mater* 2012;60:1965–73.
- [51] Baranowska J, Franklin SE, Pelletier CGN. Tribological behaviour and mechanical properties of low temperature gas nitrided austenitic steel in relation to layer morphology. *Wear* 2005;259(1–6):432–8.
- [52] Ledbetter JM, Austin MW, Kim SA. Carbon and nitrogen effects on the elastic constants of a stainless steel at 4 K. *Mater Sci Eng* 1987;85:85–9.
- [53] Varenberg M, Halperin G, Etsion I. Different aspects of the role of wear debris in fretting wear. *Wear* 2002;252(11–12):902–10.
- [54] Luo Q. Tribofilms in solid lubricants. *Encyclopedia of Tribology*; 2013. p. 3760–7.

PAPER

## Etching of iron and iron–chromium alloys using ICP-RIE chlorine plasma

To cite this article: Guillaume Le Dain *et al* 2021 *Plasma Sources Sci. Technol.* **30** 095022

View the [article online](#) for updates and enhancements.



# Instruments for Advanced Science

- Knowledge,
- Experience,
- Expertise

[Click to view our product catalogue](#)

Contact Hiden Analytical for further details:  
[www.HidenAnalytical.com](http://www.HidenAnalytical.com)  
[info@hiden.co.uk](mailto:info@hiden.co.uk)

**Gas Analysis**



- dynamic measurement of reaction gas streams
- catalysis and thermal analysis
- molecular beam studies
- dissolved species probes
- fermentation, environmental and ecological studies

**Surface Science**



- UHV-TPD
- SIMS
- end point detection in ion beam etch
- elemental imaging - surface mapping

**Plasma Diagnostics**



- plasma source characterization
- etch and deposition process reaction kinetic studies
- analysis of neutral and radical species

**Vacuum Analysis**



- partial pressure measurement and control of process gases
- reactive sputter process control
- vacuum diagnostics
- vacuum coating process monitoring

# Etching of iron and iron–chromium alloys using ICP-RIE chlorine plasma

Guillaume Le Dain<sup>1</sup> , Feriel Laourine<sup>2,3</sup>, Stéphane Guilet<sup>3</sup>,  
Thierry Czerwec<sup>2</sup> , Grégory Marcos<sup>2</sup> , Cédric Noel<sup>2</sup> , Gérard Henrion<sup>2</sup>,  
Christophe Cardinaud<sup>1</sup> , Aurélie Girard<sup>1</sup> and Ahmed Rhallabi<sup>1,\*</sup> 

<sup>1</sup> Université de Nantes, CNRS, IMN, 2 rue de la Houssinière, F-44322 Nantes, France

<sup>2</sup> Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000 Nancy, France

<sup>3</sup> Université Paris Saclay, CNRS, C2N, 10 Boulevard Thomas Gobert, F-91120 Palaiseau, France

E-mail: [ahmed.rhallabi@cnrs-imn.fr](mailto:ahmed.rhallabi@cnrs-imn.fr)

Received 4 March 2021, revised 9 June 2021

Accepted for publication 22 July 2021

Published 28 September 2021



## Abstract

The dry etching process of Fe, Cr and Fe–Cr alloys under a chlorine-based plasma is studied. The objective is to create new surface functionalities. The approach combines an experimental study of an ICP (Inductively Coupled Plasma) reactor with the development of a multi-scale etching model including kinetic, sheath and surface models. The results from plasma etching of substrates made of Fe, Cr and Fe–Cr alloys are presented. Optical emission spectroscopy and interferometry measurements show strong modifications of the plasma when Fe or Cr samples are present in the reactor. It is shown that Fe is easier to etch than Cr. The study highlights the role of chemical etching by the formation of volatile products such as  $\text{FeCl}_3$ . The Cr content in Fe–Cr alloys has a strong impact on both the lateral and vertical etch rates, as well as on the roughness along the profile. For Fe–Cr alloys, the experimental and calculated values of etch rate are very similar. The concept of hard zones is introduced to get a better agreement between simulation results and experimental ones. This good agreement demonstrates the capability of the developed simulator to implement new phenomena.

Keywords: plasma etching, plasma modelling, plasma characterization, surface functionalization, metal alloys patterning, chlorine–metals interactions

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

## 1. Introduction

The history of plasma etching began in the late 1960s when Irving set out to remove polymers using an oxygen plasma [1, 2]. Later, silicon etching using fluorine-based plasmas was developed [3–5]. In 1979, Coburn and Winters highlighted the ions to neutrals synergy mechanism, opening the way to reactive ion etching (RIE) processes to optimize the etch rates and the control of the etch profile [6]. From this period, etching processes were constantly optimized and have become considerably more complex to meet the needs of the micro technology sector. Nowadays, numerous materials can be plasma-etched [7]. However, developing a dry etching process

on substrates made of transition metals presents some difficulties due to very low vapour pressure for simple metallic compounds for temperatures lower than a few hundred degrees. The poor substrate/mask selectivity is also an issue. However, the patterning of metallic materials is currently arousing great interest due to its numerous applications in biology, mechanics, optics, microfluidics and microelectronics [8–11]. Stainless steels play a crucial role in sustainable development because they are durable, hygienic and recyclable. To create micrometric or submicron size patterns on stainless steel surfaces, it is important to better understand the etching of metals that compose these materials. The present study focuses on Fe and Cr substrates and Fe–Cr alloys, Fe and Cr being the main components of stainless steels [12–14]. The investigation of the interactions of these elements with the plasma is crucial in

\* Author to whom any correspondence should be addressed.



the study and understanding of the main etching mechanisms (chemical and physical components). This work is developed according to two approaches: an experimental study using an inductively coupled plasma (ICP) reactor, and multiscale modelling. Both approaches feed jointly into the study of the interaction mechanisms between the active species of the plasma phase and the etched surfaces.

Section 2 of this paper is a literature overview of metal etching, mainly Fe and Cr, using Cl-based plasmas, mainly  $\text{Cl}_2$ . The structure of the model is presented in section 3 and the experimental set-up is presented in section 4. Section 5 presents and discusses results on the etching of Fe and Cr. A study on the influence of the Cr content on the etching of Fe-Cr substrate is presented as well. This last study has not yet been reported in the literature.

## 2. Literature overview

One of the first studies dedicated to metal etching was conducted by Laegreid and Wehner [15], who measured the sputtering yields of different metals. Their results present close sputtering yields for transition metals such as Cr, Fe or Ni, and higher sputtering yields for noble metals such as Ag or Au. The measured sputtering yields are higher for metals than for silicon or carbon. Behrisch and Eckstein's book [16] presents numerous results on the sputtering threshold energy of elements.

Recently, Altieri *et al* published a paper that summarizes different plasma mixture interactions with different metals, especially Cu, but also Co, Fe or TiN materials [17].

Other research works dealt with the etching of steel and metal alloys [18, 19]. Most of them were dedicated to plasma-wall interactions. Cunge *et al* studied the deposition of etching by-products of  $\text{SiCl}_x$  onto the reactor walls [20]. Until now, studies have shown that Cl-based plasmas are good candidates for metal etching. Organic plasma mixtures can etch some metals, by pure ion bombardment processes or, in some cases, by forming volatile organometallic compounds, with  $\text{CH}_4$  or  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  plasmas for example [21–23].

Plasma-surface interactions can be studied through a thermodynamic analysis that focusses on the Cl/material chemical reactions [24]. It allows getting data about the volatility of created products and the most likely reactions occurring on the etched surface. The simulations can be performed with different gas mixtures, so it can be an asset if  $\text{H}_2$  or  $\text{O}_2$ , for example, is added to another gas as this can form new volatile compounds. Altieri proved that Fe can form volatile compounds when it is exposed to Cl atoms in gaseous form [25].

For  $\text{Cl}_2$  ICP plasma discharge, numerous studies exist, using trace rare-gas optical emission spectroscopy (OES) to determine the electron temperature  $T_e$  [26, 27]. From these studies,  $T_e$  is relatively stable, between 2 and 4 eV for a large range of power (10–1000 W) and pressure (5–20 mTorr). Fuller *et al* pointed out an increase in  $T_e$  with the argon percentage in a  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  mixture [28], as well as a slow decrease in  $\text{Cl}^+$  density [29]. Malyshev *et al* published numerous papers on the dissociation of  $\text{Cl}_2$  [30] and the impact of substrate bias in plasma [31].

In addition, Efremov *et al* made comparisons between a global kinetic model and experiments for a  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  plasma mixture [32, 33], showing a decrease in electron density, from  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  to  $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , when the argon percentage varied from 0 to 100%.

Chanson *et al* developed a global model of  $\text{Cl}_2/\text{N}_2/\text{Ar}$  coupled to a Monte-Carlo cellular surface model for etching of InP [34]. They showed the effect of the nitrogen percentage on the elimination of the bowing of the sidewall.

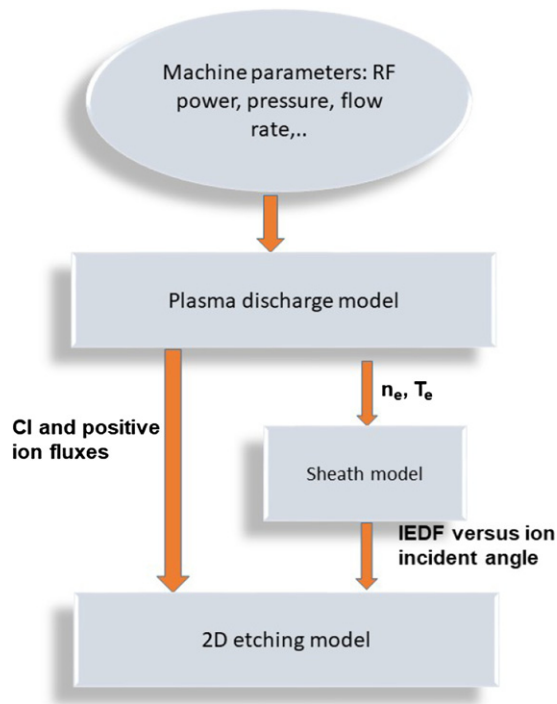
With regard to Fe etching, Cho *et al* [35] demonstrated a rather high etch rate using IBr and ICl plasmas. They measured an etch rate of 100–150  $\text{nm min}^{-1}$  for Ni and Fe in some conditions. Andriesse *et al* [36] observed a strong increase in the Fe etch rate when the substrate temperature increased from 70 to 200 °C, while the etch rate slowly increased with bias from 0 to –75 V. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses revealed the presence of Fe–Cl bonds, proving the chemical adsorption of Cl on the surface etched with  $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$ . Park *et al* [37] evaluated the effect of the  $\text{Cl}_2$  percentage on the etch rate of Fe under  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  plasma. They observed a maximum etch rate at 50%  $\text{Cl}_2$ , and a strong increase in etch rate between 0 and 25%  $\text{Cl}_2$ . These results, in association with Andriesse's findings [36], show that Fe can be sensitive to chemical etching with neutral Cl, with a dependence on the substrate temperature.  $\text{FeCl}_3$  has a vaporization temperature of 316 °C at atmospheric pressure [38].

With regard to Cr, Ebbinghaus *et al* [39] showed the evolution of chloride, fluoride or oxychloride compounds of Cr, in terms of formation and volatility. Recently, Wu *et al* published a review of photomask plasma etching, with a section dedicated to Cr etching [40]. The first study dedicated to Cr etching was provided by Abe *et al* [41]. They analyzed the etching process using plasma mixtures with  $\text{Cl}_2$  and  $\text{O}_2$  and attributed it to the formation of  $\text{CrCl}_2\text{O}_2$  volatile compounds ( $\text{CrCl}_2\text{O}_2$  is volatile at room temperature [42]). Curtis *et al* [43] studied the evolution of Cr etching by varying the percentage of  $\text{O}_2$  in  $\text{CCl}_4/\text{O}_2$  mixtures and observed a maximum Cr etch rate for 50%  $\text{O}_2$ . Staaks *et al* [44, 45] performed etching of Cr using  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$  plasma, observing a maximum etch rate for 20%–40%  $\text{O}_2$ . By studying the substrate temperature impact, they showed a strong increase in the etch rate, from 5 to 40  $\text{nm min}^{-1}$  when the substrate temperature increased from –80 °C to 40 °C. This evolution can be due to chemical etching of Cr. The same behaviour was observed by Nakata *et al* [46] and Ichiki *et al* [47]. They also observed undercut etching for Cr and an etch rate ten times higher for a  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$  plasma mixture with a few %  $\text{O}_2$  than for a pure  $\text{Cl}_2$  plasma. Aydinoglu *et al* [42] observed a higher etch rate for a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  substrate than for a Cr substrate under the same conditions. This was attributed to the presence of native oxide in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . The presence of a  $\text{CrCl}_x\text{O}_y$  layer after plasma etching was confirmed by XPS analyses [48].

## 3. Model

The model developed in this study is based on a multiscale approach that includes three different modules to track the etched surface evolution as a function of the operating condi-





**Figure 1.** A flowchart of the model. The total simulation range applied for conditions close to those presented in table 3. In the conditions applied in this paper, the total simulation time is about 1–2 h, and the simulation time of each model is around 30 min. The spatial scale of the sheath model is the sheath length, so is around 1 mm, while the spatial scale of the surface model is 1  $\mu\text{m}$  for the feature.

tions: pressure, gas mixture, flow rates, power, bias and etching duration. This approach was already used for the simulation of InP etching with  $\text{Cl}_2/\text{N}_2/\text{Ar}$  plasma mixtures [34]. A multiscale approach has been developed by several authors [49–53].

Figure 1 shows our simulator flowchart in which the primary input data represent the machine parameters, such as RF power, pressure, gas flow rates, DC bias and reactor geometry:

- Plasma module: it allows calculating the densities and fluxes of neutral and charged species as well as the electron density  $n_e$  and temperature  $T_e$ .
- Sheath module: it allows calculating the positive ion energy distribution function (IEDFs for different incident angles. Output data from the plasma module in terms of  $n_e$ ,  $T_e$  and positive ion flux fractions are introduced as input data in the sheath model. Indeed,  $n_e$  and  $T_e$  are required to evaluate the average sheath thickness using the Langmuir theory, while positive ion flux fractions are used to randomly select each ion type in the sheath entrance.
- Surface module: it allows calculating the steel etch profile evolution through a mask as a function of time. Output data from plasma and sheath modules in terms of Cl and positive ion fluxes and IEDFs, are introduced in the surface module as input data.

### 3.1. Kinetic model

The plasma kinetic model is applied to a  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  ICP. It is based on a zero-dimension (0D) global approach [54, 55] to

calculate the neutral and ion average densities and fluxes. It provides these values for the reactive species participating in the steel etching process. Details of the model formalism are given in [56, 57]. The reaction scheme was updated using data provided in [58, 59]. Indeed, a recent publication by Hamilton *et al* [60] presents new cross sections for the main reactions involved in  $\text{Cl}_2$  molecule dissociation by electron impact. The mass balance equations, associated with each species (neutral and ion) considered in the reaction scheme, include the following mechanisms: reactions by electronic impact, neutral/neutral, neutral/ion and ion/ion volume reactions, radiative deexcitation by photon emission and surface reactions.

$$\begin{aligned} \frac{\partial (n_j)}{\partial t} = & x_j \frac{N_0}{\tau} - n_e n_j \sum_l k_l(T_e) + n_e \sum_{l,m} k_l(T_e) n_m \\ & - n_j \sum_l k_l(T_{\text{gas}}) n_m \\ & + \sum_{l,m,i} k_l(T_{\text{gas}}) n_i n_m - k_s^j(p, T) n_j \\ & + \sum_r k_s^r(p, T) n_r - \frac{n_j}{\tau}. \end{aligned} \quad (1)$$

The first term on the right hand side of this equation represents the injected gases, where  $x_j$ ,  $N_0$  and  $\tau$  are the fraction of injected gas  $j$ , total gas density and residence time, respectively. In our case,  $x_j \neq 0$  only for  $j = \text{Cl}_2$  and Ar ( $x_{\text{Cl}_2} + x_{\text{Ar}} = 1$ ). The second and third terms are the loss and production rates of species  $j$  by electron impact. The fourth and the fifth terms are the loss and production rate, by volume reactions, respectively. The sixth and the seventh terms are the loss and production rates on the wall surface, and the last term is the loss rate by pumping. Here,  $k_l(T_e)$  is the reaction coefficient of reaction  $l$  by electron impact,  $k_l(T_{\text{gas}})$  is the reaction coefficient of collision between  $i$  and  $m$  species and  $k_s^j$  is the reaction coefficient on of species  $j$  on the surface. All these reaction coefficients are listed in appendix A.

The reaction coefficients by electron impact are calculated by assuming a Maxwellian electron energy distribution function (EEDF). The calculation of such coefficients needs knowledge of their associated cross sections. Details are given in [61–65]:

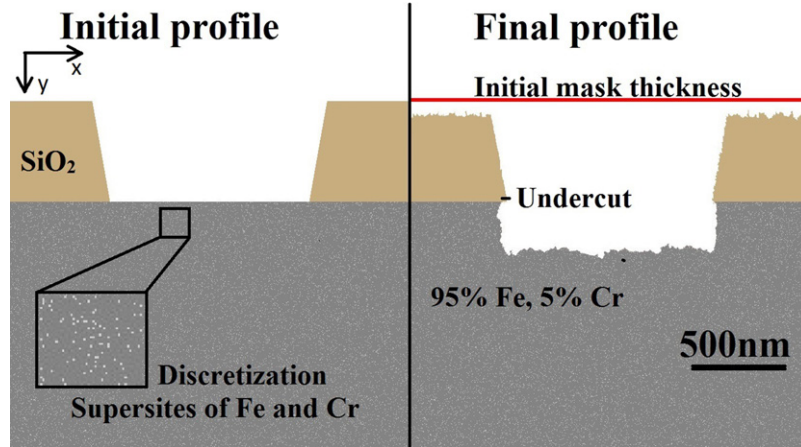
$$k_e(T_e) = \langle \sigma_e(\varepsilon) v_e \rangle = \int \sigma_e(\varepsilon) \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_e}} f(\varepsilon, T_e) d\varepsilon, \quad (2)$$

where  $T_e$  is the electron temperature,  $v_e$  is the electron velocity,  $m_e$  is the electron mass,  $f(\varepsilon)$  is the EEDF and  $\varepsilon$  is the kinetic energy of the electrons.

For volume reactions, the rate coefficient can be written most of the time as follows:

$$k_v(T_{\text{gas}}) = c_1 \left( \frac{T_{\text{gas}}}{300} \right)^{c_2} \exp \left( \frac{-c_3}{T_{\text{gas}}} \right), \quad (3)$$

where  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  are constant, and  $T_{\text{gas}}$  is the gas temperature in K. Here,  $c_1$ ,  $c_2$  and  $c_3$  can be evaluated using thermo-kinetic data [66]. In our case,  $c_3$  is usually equal to zero,  $1 < c_2 < 3$  and  $c_1$  is around  $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , while it is around  $10^{-36} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$



**Figure 2.** The initial and final profile provided by the surface model during Fe/Cr etching using pure  $\text{Cl}_2$  plasma.

for three body reactions. Gas temperature is calculated as a function of the gas pressure  $P_r$  and RF power  $P_{\text{RF}}$  [67]:

$$T_{\text{gas}} = 300 + 1250 \left( (1 - e^{(-91 P_r)}) + 400 \times e^{(-337 P_r)} \right) \frac{1}{3.69} \ln \left( \frac{\alpha P_{\text{RF}} (V_D)}{40V} \right), \quad (4)$$

where  $\alpha$  is the fraction of absorbed power (estimated to be 0.75),  $V_D$  is the volume of Donnelly's reactor and  $V$  is the volume of the reactor considered in simulations [68].

For de-excitation reactions, we refer to Singh *et al*'s works for the estimation of the average loss rate [69]. For surface reactions, we use a formalism developed by Chantry [70]. Note that surface reactions, especially those involving atoms, have been studied for different plasmas [71, 72]. The present plasma kinetic model does not take into account the desorbed particles from the etched surface. It is assumed that their concentrations are lower than those of the species produced from the injected gases. The complete reaction scheme is presented in appendix A.

An OD model cannot study spatial variations that occur in the plasma sheath. Hence, the calculated output data, in terms of ion fluxes and electron temperature and density, are introduced as input data in the sheath model.

### 3.2. Sheath model

We use a sheath module to study the positive ion transport through the sheath. Located between the plasma and the substrate, the sheath zone is characterized by an electron depletion due to the high electron mobility in comparison to that of the positive ions. This induces a change in the electric field leading to the acceleration of positive ions across the sheath. When the DC bias increases, the electrical field in the sheath becomes stronger.

To determine the evolution of an electric field in the sheath, a simple analytic formula has been proposed by Manenschijn *et al* [73], assuming that the electric field is perpendicular to the substrate surface:

$$E(z, t) = V_{\text{CS}}(t) \frac{n}{l_s} \left( \frac{z}{l_s} \right)^{n-1}, \quad (5)$$

where  $z$  is the axial coordinate ( $z = 0$  at the sheath entrance), and  $n$  is constant between 0.5 and 1. In our simulations,  $n$  is estimated to 0.75. Here,  $l_s$  is the sheath thickness, that depends on  $T_e$  and  $n_e$ , and it is evaluated from the plasma model [74]. Here, the potential drop across the sheath ( $V_{\text{CS}}$ ) depends on the DC bias [74].

To calculate the ion energy at the entrance of the sheath, we used a formula proposed by Kokkoris *et al* [75].

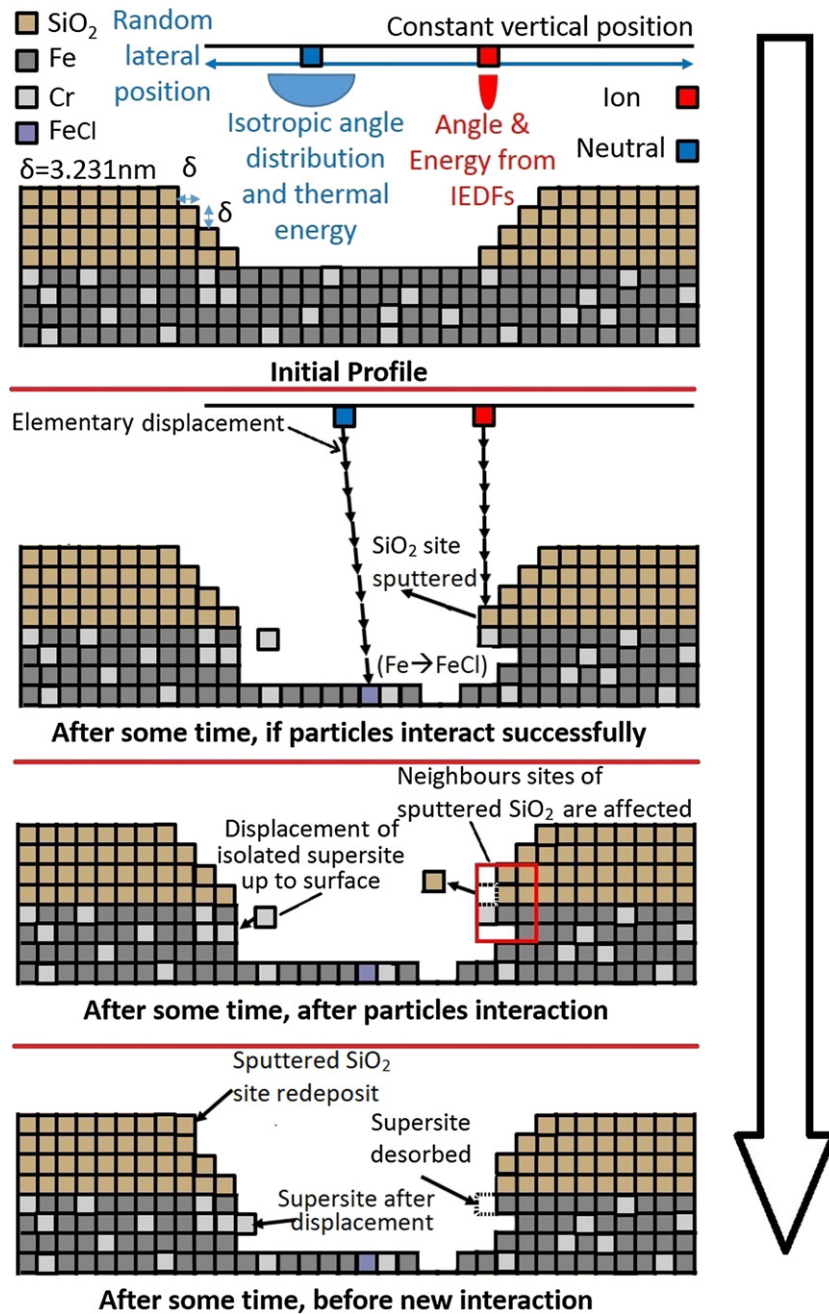
The simulation is based on a Monte-Carlo 3D algorithm. The considered positive ions are randomly selected regarding their fractions compared to the total positive ion flux. As an example, for a given ion, such as  $\text{Cl}^+$ , with 33% of the total ion flux, the probability for the selection of it is 0.33. Then, the initial position and angle of each selected ion are randomly chosen at the entrance of the sheath. Its trajectory is then calculated using Newton's law and by knowing the electric field evolution versus the axial position and time [73]. When the ion reaches the substrate surface, its angle and energy are stored.

By following the trajectories of many ions (a high number of  $\text{Cl}_2^+$ ,  $\text{Cl}^+$  and  $\text{Ar}^+$  for a  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  discharge),  $10^5$  to  $10^6$  ions, the IEDFs for different incident angles can be determined (from  $0^\circ$ , normal to the surface, to  $90^\circ$ , parallel to the surface). The calculated IEDFs are introduced in the surface model as input data.

### 3.3. Surface model

The main part of this study uses a Monte-Carlo 2D cellular algorithm. Details can be found in several papers [56, 76–78]. The model simulates interactions between superparticles, which represent reactive neutrals and ions from plasma, and supersites, which represent surface atoms. The simulation area, composed of a substrate and mask, is represented in a 2D Cartesian coordinate system ( $x, y$ ) (see figures 2 and 3). This pattern is taken as representative of all the features over the surface of a real sample.

The surface properties are set by the user: vertical and lateral dimensions of the whole considered system, mask thickness and aperture, mask sidewalls. This 2D simulated area is completely divided into square supersites, with dimensions provided by the user, which represents a finite number  $N$  of



**Figure 3.** A description of successful treatment for a superparticle-surface interaction. Only one superparticle (neutral or ion) interacts at the same time. Redeposition, modification of desorption probability are treated after superparticle reaches surface. Neighbours affected by sputtering is ion-enhanced etching, which is described in section 3. The displacement there concerns the displacement of surface supersites until they reach the surface; they are not going into the substrate. It is a security procedure that is implemented to avoid the creation of voids between surface supersites and the surface; which is not physically relevant. After three adsorptions of Cl on the same site, Fe becomes  $\text{FeCl}_3$  and disappears because it is gaseous.

real atoms.  $N$  is determined using dimensions of supersites, the chemical composition of the substrate and atomic densities:

$$N = N_A (\delta^* 10^{-4})^3 \left( \% \text{Fe} \frac{\rho_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}} + \% \text{Cr} \frac{\rho_{\text{Cr}}}{M_{\text{Cr}}} \right), \quad (6)$$

where  $N_A$  is Avogadro's number,  $\delta$  is the lateral dimension of a supersite in  $\mu\text{m}$ , typically  $3.231 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ ,  $\rho$  is the volumic mass and  $M$  is the molar mass.

For this study, Fe and Cr are the two main elements considered for the substrate, whereas the mask is made of silica.

Three types of solid supersites are therefore on the simulation area when a new simulation begins: Fe, Cr and  $\text{SiO}_2$ . The positions of Fe and Cr in the initial matrix are randomly generated regarding their fractions. The areas without atoms are represented by empty supersites with the same dimensions as the others.

The mechanisms describing interactions between plasma superparticles and surface supersites are based on survey methods. The principle is as follows: an interaction between

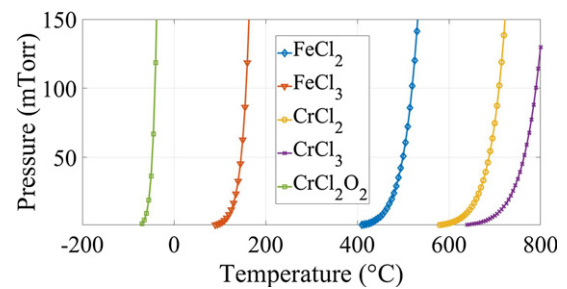
**Table 1.** Plasma–surface reactions between neutral superparticles and supersites. The (g) sign corresponds to gaseous species and the (s) sign to solid or surface species. Here,  $P_{\text{des}}$  is a probability specific to each supersite and evolves with ion bombardment; its evolution is explained in table 2. Redeposition neutrals are sputtered sites.

| Reaction                                                                                  | Probability |                         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------------------|
|                                                                                           | Initial     | After ion bombardment   |
| <b>Chemical etching with neutrals</b>                                                     |             |                         |
| $\text{Cl(g)} + \text{FeCl}_x(x = 0-1)(\text{s}) \rightarrow \text{FeCl}_{x+1}(\text{s})$ | 0.05        | $0.05 + P_{\text{des}}$ |
| $\text{Cl(g)} + \text{FeCl}_2(\text{s}) \rightarrow \text{FeCl}_3(\text{g})$              | 0.05        | $0.05 + P_{\text{des}}$ |
| $\text{Cl(g)} + \text{CrCl}_x(x = 0-1)(\text{s}) \rightarrow \text{CrCl}_{x+1}(\text{s})$ | 0.05        | $0.05 + P_{\text{des}}$ |
| <b>Neutrals redeposition</b>                                                              |             |                         |
| $\text{FeCl}_x(\text{g}) + \text{surface} \rightarrow \text{FeCl}_x(x = 0-2)(\text{s})$   | 0.1         | $0.1 + P_{\text{des}}$  |
| $\text{CrCl}_x(\text{g}) + \text{surface} \rightarrow \text{CrCl}_x(x = 0-2)(\text{s})$   | 0.1         | $0.1 + P_{\text{des}}$  |
| $\text{SiO}_2(\text{g}) + \text{surface} \rightarrow \text{SiO}_2(\text{s})$              | 0.1         | $0.1 + P_{\text{des}}$  |

a plasma superparticle (atom or ion) with a supersite is considered representative of the interactions between  $N$  species from the plasma and  $N$  surface sites of the same nature.

Figure 3 is an overview of different superparticle–surface site interactions considered in the model: adsorption/desorption, sputtering and redeposition. All of these processes are introduced in a probabilistic way. Table 1 gives the probabilities for Cl atom adsorption on Fe or Cr sites to form  $\text{FeCl}_x(x = 1-3)$  or  $\text{CrCl}_x(x = 1-2)$  compounds. Probabilities for redeposition of etched sites are thus listed. Srivastava *et al* underlined the possible role of unpaired electrons on the sticking coefficient of  $\text{SiCl}_x(x = 1-4)$  compounds, which is lower for  $\text{SiCl}_2$  or  $\text{SiCl}_4$  onto reactor walls than for  $\text{SiCl}$  or  $\text{SiCl}_3$  [79]. Deposition probabilities of FeCl and CrCl sites could thus be different to the deposition probabilities of  $\text{FeCl}_2$  and  $\text{CrCl}_2$ . On Fe sites, the successive Cl atom adsorptions lead to the formation of the  $\text{FeCl}_3$  compound, that is volatile and thus spontaneously desorbs (see figure 4), while spontaneous desorption is not allowed for  $\text{CrCl}_x(x = 0, 2)$ . Indeed, the successive adsorptions of Cl onto Cr sites form only non-volatile  $\text{CrCl}_2$ . If the adsorption process of the neutral reactive particle (Cl in our case) on the neighbouring site does not occur, the particle reflects, with a randomly generated direction, into another etched surface. Redeposition concerns only sputtered surface supersites. After sputtering, a direction is randomly selected using a sinusoidal probability distribution centred on the direction of the impinging/sputtering ion. Finally, after interactions, there is a displacement procedure in the model. It is a security procedure that moves the supersites on the sidewalls if empty sites are present. This is because some supersites are only sensitive to ion bombardment so, in the area under the mask, they cannot be etched. This can lead to the formation of supersites surrounded by voids, which is not relevant. So, displacement takes care of it and moves the supersites as prevention.

During ion bombardment, a large part of the incident energy is transmitted to the surface and produces sputtering mechanisms. This atom ejection creates defects on the surface, especially dangling bonds, and a part of the ion energy is transmitted to the non-ejected surface atoms. Due to these dangling bonds and energy, some surface atoms can desorb



**Figure 4.** Vapour pressure of chlorinated metals from Yaws handbook [97].

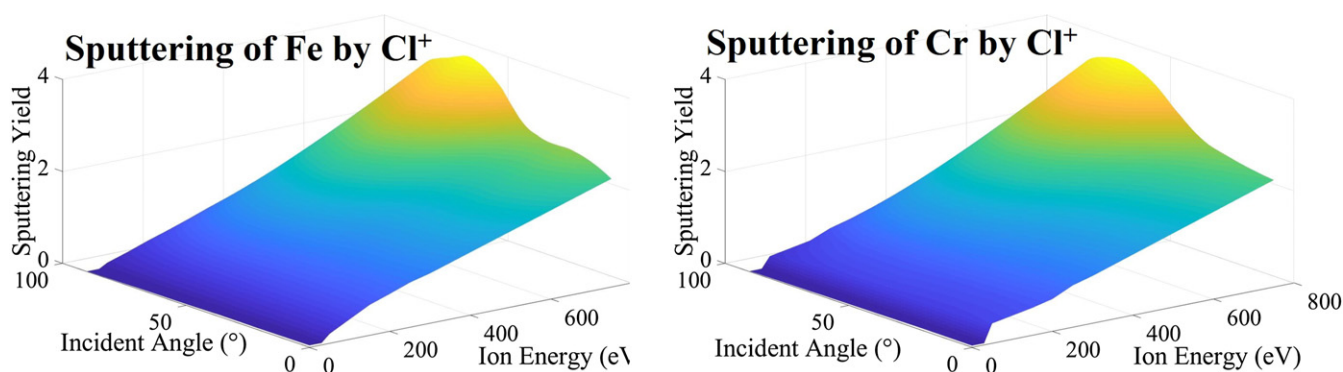
according to thermodynamics. Moreover, the surface defects make it easier for the adsorption of reactive neutrals onto the surface. This enhancement of adsorption is calculated by the introduction of a probability, named  $P_{\text{des}}$ , initially equal to 0.  $P_{\text{des}}$  is increased by 0.04 for the first neighbours that surrounded a sputtered site. This is taken into account in the model, as shown by the red rectangle in figure 3. Both  $\text{FeCl}_x(x = 0-2)$  and  $\text{CrCl}_x(x = 0-2)$  are sputtered or desorbed by ion bombardment.

Sputtering yields introduced in the model are listed in table 2. They are calculated using SRIM software [80] by varying the incident ion energy and angle (see figure 5). The same sputtering yield is taken for Fe and  $\text{FeCl}_x(x = 0-2)$ , and for Cr and  $\text{CrCl}_x(x = 0-2)$ . The right column of table 2 presents the sputtering data of hard zones. It is a specific concept used to describe the etching mechanisms for Fe–Cr alloys and is described in section 5. In the model, a hard zone represents the first Fe supersite neighbours of Cr supersites or the first Cr supersite neighbours of Fe supersites. Figure 6 shows the numerical treatment in the model that represents this phenomenon of hard zones. These hard zones are a procedure implemented in the model to simulate a strong reduction of the etch rate in some conditions. This reduction is assumed to be linked to a low ion/surface energy transmission, due to interactions between Fe and Cr elements. The effects are similar to those of etch inhibitors, studied and simulated by Kokkoris *et*



**Table 2.** Plasma–surface reactions between ionic superparticles and supersites. The (g) sign corresponds to gaseous species and the (s) sign to solid or surface species. SY means the sputtering yield; it is the sputtering yield calculated using SRIM software.  $E$  is the ion energy,  $A$  is the incident angle of the ion with respect to the surface normal. Spontaneous desorption appears after ion/surface interaction. As an example, a nFe site with two sputtered neighbours has a desorption probability of 0.08.  $\text{Cl}_2^+$  has the same sputtering yield as  $\text{Cl}^+$  as a first approximation.

| Reaction                                                                                                             | Yield                                                                                                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Physical etching with ions</b>                                                                                    |                                                                                                          |
| $(\text{Cl}^+, \text{Cl}_2^+) + \text{FeCl}_x (x = 0 - 2)(\text{s}) \rightarrow \text{FeCl}_x (x = 0 - 2)(\text{g})$ | $\text{SY}_{\text{Cl}^+ \rightarrow \text{Fe}}((E_{\text{Cl}^+} \text{ (eV)}, A_{\text{Cl}^+} (^\circ))$ |
| $(\text{Cl}^+, \text{Cl}_2^+) + \text{CrCl}_x (x = 0 - 1)(\text{s}) \rightarrow \text{CrCl}_x (x = 0 - 2)(\text{g})$ | $\text{SY}_{\text{Cl}^+ \rightarrow \text{Cr}}((E_{\text{Cl}^+} \text{ (eV)}, A_{\text{Cl}^+} (^\circ))$ |
| $(\text{Ar}^+) + \text{FeCl}_x (x = 0 - 2)(\text{s}) \rightarrow \text{FeCl}_x (x = 0 - 2)(\text{g})$                | $\text{SY}_{\text{Ar}^+ \rightarrow \text{Fe}}((E_{\text{Ar}^+} \text{ (eV)}, A_{\text{Ar}^+} (^\circ))$ |
| $(\text{Ar}^+) + \text{CrCl}_x (x = 0 - 1)(\text{s}) \rightarrow \text{CrCl}_x (x = 0 - 2)(\text{g})$                | $\text{SY}_{\text{Ar}^+ \rightarrow \text{Cr}}((E_{\text{Ar}^+} \text{ (eV)}, A_{\text{Ar}^+} (^\circ))$ |
| <b>Physical etching with ions, hard areas</b>                                                                        |                                                                                                          |
| $(\text{Cl}^+, \text{Cl}_2^+) + \text{FeCl}_x (x = 0 - 2)(\text{s}) \rightarrow \text{FeCl}_x (x = 0 - 2)(\text{g})$ | SY/5                                                                                                     |
| $(\text{Cl}^+, \text{Cl}_2^+) + \text{CrCl}_x (x = 0 - 1)(\text{s}) \rightarrow \text{CrCl}_x (x = 0 - 2)(\text{g})$ | SY/5                                                                                                     |
| $(\text{Ar}^+) + \text{FeCl}_x (x = 0 - 2)(\text{s}) \rightarrow \text{FeCl}_x (x = 0 - 2)(\text{g})$                | SY/5                                                                                                     |
| $(\text{Ar}^+) + \text{CrCl}_x (x = 0 - 1)(\text{s}) \rightarrow \text{CrCl}_x (x = 0 - 2)(\text{g})$                | SY/5                                                                                                     |
| Spontaneous desorption (initial $P_{\text{des}} = 0$ )                                                               |                                                                                                          |
| Interaction site                                                                                                     | Interaction site hard areas                                                                              |
| $P_{\text{des}} = P_{\text{des}} + 0.1$                                                                              | $P_{\text{des}} = P_{\text{des}} + 0.05$                                                                 |
| 1st neighbours                                                                                                       | 1st neighbours hard areas                                                                                |
| $P_{\text{des}} = P_{\text{des}} + 0.04$                                                                             | $P_{\text{des}} = P_{\text{des}} + 0.002$                                                                |



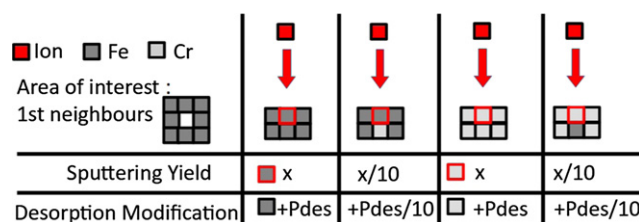
**Figure 5.** Sputtering yields of elements by  $\text{Cl}^+$  ions, calculated using SRIM® software for different energy and incident angles.

al [81, 82]. But the origin of these etch inhibitors is the deposition of species from the reactor walls, masks or electrodes for hard inhibitors and the deposition of species from plasma for soft inhibitors. The hard zones described in this study are thus different to these inhibitors. Hard zones are also different from the micromasking effect, which is rather due to the local redeposition of etched compounds. Such compounds are resistive to chemical etching [83, 84].

#### 4. Experimental set-up

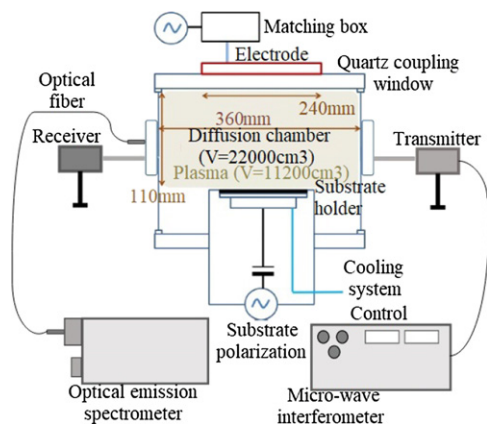
Experiments were performed in an ICP/RIE SENTECH SI500 plasma reactor, represented in figure 7, according to the different conditions given in table 3. The samples are placed on an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate holder.

Studies on Fe and Cr pure elements were realized on 250  $\mu\text{m}$  thick Fe sheets (99.5% pure) from Goodfellow and



**Figure 6.** A drawing of the numerical treatment of hard zones and its implications. The supersite surrounded by red is the interaction supersite. Modification of the desorption probability concerns the neighbours of the interaction supersite and itself. The area of interest is the area explored to research Fe or Cr presence.

on 3 mm thick massive Cr substrates of produced in an evaporation machine. For the Fe–Cr alloys, studies were performed on 3 mm thick samples with 0, 1, 3, 5, 8, and 12 wt



**Figure 7.** A drawing of an ICP/RIE SENTECH reactor SI500 with the interferometer and optical emission spectroscopy tools implemented.

**Table 3.** The experimental conditions for etching plasmas in ICP/RIE SENTECH reactor. The % wt of Cr in Fe–Cr alloys are 0, 1, 3, 5, 8 and 12.

| Substrate                        | Fe or Cr   | Fe–Cr alloys |
|----------------------------------|------------|--------------|
| Power (W)                        | 800        | 800          |
| Pressure (mTorr)                 | 5          | 5            |
| Flow rate Cl <sub>2</sub> (sccm) | 60         | 60           |
| Flow rate Ar (sccm)              | 60         | 0            |
| Bias (V)                         | –150       | –150         |
| Surface temperature (°C)         | 150 or 220 | 220          |
| Duration (min)                   | 2          | 2            |

(weight) % of Cr. Before etching, the Fe and Cr samples were mirror polished with SiC paper until 2400 granulometry, then with a diamond suspension containing grains of 3  $\mu\text{m}$  then 1  $\mu\text{m}$ . Samples were masked by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) with a 1  $\mu\text{m}$  thick SiN mask. Fe–Cr alloys were also mirror polished and masked by PECVD with a 500 nm thick SiO<sub>2</sub> thin layer. All samples were patterned using optical lithography. After the etching step, the remaining SiO<sub>2</sub> and SiN masks were removed by SF<sub>6</sub>/CHF<sub>3</sub> plasma, in the same reactor. Then, etch rates were calculated by dividing the average depths measured on every etched sample by the etching time.

The average etched depth is calculated over three steps height, measured on patterns after etching and removal of the remaining SiN/SiO<sub>2</sub> mask. These measurements were carried out using a contact profilometer (DEKTA8) with a stylus of 5  $\mu\text{m}$ .

Between each etching run, the ICP/RIE reactor was cleaned using a standard cleaning recipe consisting of three steps, as shown in table 4. OES measurements were performed during Fe and Cr etching through the reactor quartz windows. A TRIAX500 (Jobin-Yvon) equipped with a CCD detector with a diffraction grating with 1800 lines/mm was used for this study. The aperture of the entrance slit was 50  $\mu\text{m}$ , the exposure time was 50 ms. Spectra were recorded over the wavelength range from 300 and 900 nm. The identification of the emission lines was performed using available databases [85, 86].

**Table 4.** The experimental conditions for the cleaning procedure for the ICP/RIE SENTECH.

| Step                             | 1   | 2   | 3   |
|----------------------------------|-----|-----|-----|
| Flow rate Cl <sub>2</sub> (sccm) | 20  | 0   | 0   |
| Flow rate Ar (sccm)              | 10  | 0   | 40  |
| Flow rate O <sub>2</sub> (sccm)  | 0   | 40  | 0   |
| Pressure (mTorr)                 | 3   | 3   | 3   |
| ICP RF power (W)                 | 500 | 500 | 300 |
| Temperature (°C)                 | 20  | 20  | 20  |
| Duration (min)                   | 20  | 15  | 5   |

Plasma electron density ( $n_e$ ) was measured using a microwave interferometer (Miwitron MWI2650). Interferometry is a non-perturbative technique that allows determining the electron density from the phase shift of the microwave propagating through the plasma with respect to the incident wave. The interferometer used works at a frequency of 26.5 GHz, which fixes an upper limit at about  $9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  for  $n_e$ . The accuracy is of 0.1°, which corresponds to  $10^9 \text{ cm}^{-3}$  in electron density for a plasma length of 55 mm [87].

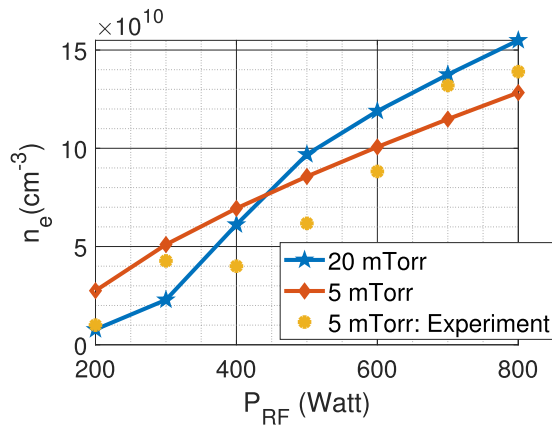
## 5. Results and discussion

This section presents the results for Cl<sub>2</sub> plasma etching of Fe, Cr and Fe – Cr alloys. Section 5.1 is dedicated to the analysis of Cl<sub>2</sub> plasma properties evolution with pressure and power. This study presents results from the simulation and experimental results without introducing metallic samples into the chamber. Section 5.2 presents the effect of the metallic substrate on the plasma properties using microwave interferometry and OES. Section 5.3 presents experimental etch rates of Fe and Cr, as well plasma surface interactions deduced from experiments. Section 5.4 exposes the simulation results, showing the effect of the Cl adsorption probability on the Fe etching evolution. Section 5.5 shows the comparison between experimental and simulated etch rates of Fe – Cr alloys. Finally, section 5.6 draws the effect of Cr content on the morphological properties of etched patterns as well as the etched product evolution.

### 5.1. Plasma properties: simulation results vs experimental results

Figure 8 shows the electron density evolution with RF power for 5 and 20 mTorr pressure. Electron density increases when the RF power increases because of higher ionization processes. However, for RF power lower than 500 W, a decrease in  $n_e$  with the pressure is observed. In this power range, a significant part of the collisions is responsible for the negative ion production to the detriment of the production of free electrons. Such production is due to the dissociative attachment of Cl<sub>2</sub> by electron impact (reaction R<sub>14</sub>). This can be explained by the fact that, for RF power lower than 500 W, the Cl<sub>2</sub> dissociation rate is rather low and then Cl<sub>2</sub> is still the dominant species favouring the attachment process (figure 9). Over 500 W RF power, the Cl<sub>2</sub> dissociation rate gets higher and higher as the power increases and Cl atom becomes the dominant species in the plasma. This favours the ionization of Cl,

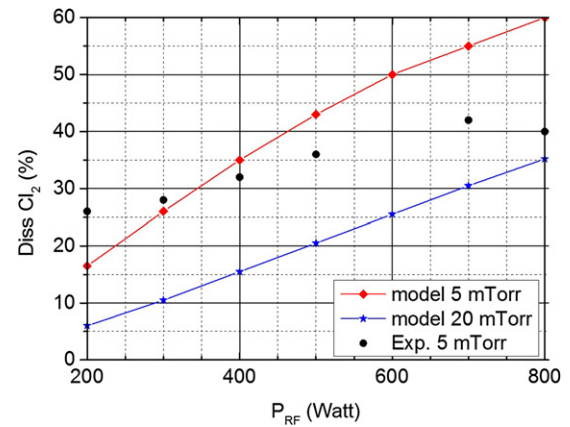




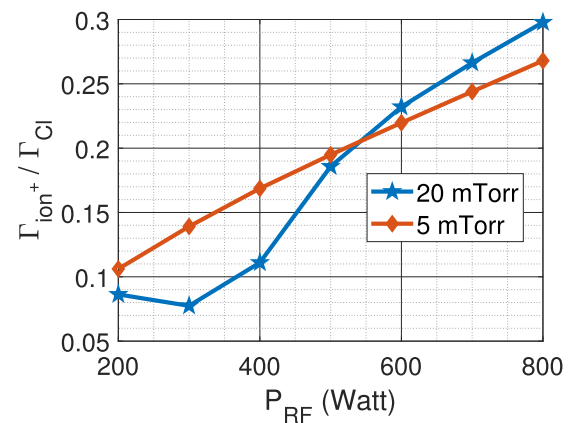
**Figure 8.** Electron density evolution versus RF power for two different pressures and for initial condition presented in table 3, with neither metallic substrate nor bias.

while the attachment process through the reaction  $R_{14}$  (see appendix A) gets less important. We note that the satisfactory agreement between the simulation and the measurements is obtained for 5 mTorr pressure. An experimental estimation of the evolution of the  $\text{Cl}_2$  dissociation rate can be obtained by optical actinometry, using xenon as an actinometer. An experimental estimation of the  $\text{Cl}_2$  dissociation rate can be obtained by optical actinometry using xenon as an actinometer, the Xe I line at 823.1 (transition  $5p^5(^2p_{3/2}^o)6s \rightarrow 5p^5(^2p_{3/2}^o)6p$ ) was used [88]. The energy of the upper level of the transition lies at 9.83 eV. Regarding chlorine atoms, the Cl I line at 837.6 nm (transition  $3s^23p^4(^3p)4p \rightarrow 3s^23p^4(^3p)4s$ ) was chosen since its upper level energy (10.4 eV), is close to that of the Xe I transition. Malyshev and Donnelly also reported that all Cl lines in the range 700 - 900 nm follow the same variation with increasing RF power [88]. Malyshev and Donnelly [88] also showed that under similar conditions than those used here, the plasma is strongly dissociated and that the contribution of dissociative excitation by electron impact on  $\text{Cl}_2$  on Cl line emission is very low. As the excitation cross sections of Cl lines by electron impact from the ground state are unknown, it is estimated that the line ratio  $I_{\text{Cl}}/I_{\text{Xe}}$  is proportional to the density of atomic Cl, as carried out by Malyshev and Donnelly [88]. The dissociation rate, defined as  $[\text{Cl}]/[\text{Cl}_2]$ , is then proportional to the  $I_{\text{Cl}}/I_{\text{Xe}}$  and is qualitatively compared to the calculated one in figure 9.

It is evident that the ion to neutral flux ratio plays an important role in the plasma etching. The non-linear dependence of the etch rate on this ratio was already pointed out because of the ion-neutral synergy in the etching process [89]. The physical etching under ion sputtering is more important that the fact that the ion to neutral flux ratio gets higher. In contrast, a low value of this ratio favours the pure chemical etching. Figure 10 presents the ion to neutral flux ratio versus the power for 5 and 20 mTorr pressure. For 5 mTorr, an almost linear variation in the ion to neutral flux ratio with RF power is observed. However, for 20 mTorr, as  $n_e$  in figure 8, the ion to neutral flux ratio is relatively lower at 20 mTorr than at 5 mTorr for RF power less than 500 W, while the trend changes beyond 500 W. This change



**Figure 9.** Dissociation percentage versus RF power for two different pressures and for initial condition presented in table 3, with neither metallic substrate nor bias. Note that dissociation percentage is not estimated the same way for experiment and for simulation. Simulation data use the evolution of  $(1 - n_{\text{Cl}_2}(\text{plasma}_{\text{on}}))/n_{\text{Cl}_2}(\text{plasma}_{\text{off}})$  ratio while experimental data use  $I_{\text{Cl}}/I_{\text{Xe}}$  ratio to estimate the dissociation percentage.  $I_{\text{Cl}}/I_{\text{Xe}}$  is multiplied by a constant value of 20 for each points for graphical scaling purpose. Only trends can be compared and not absolute values.

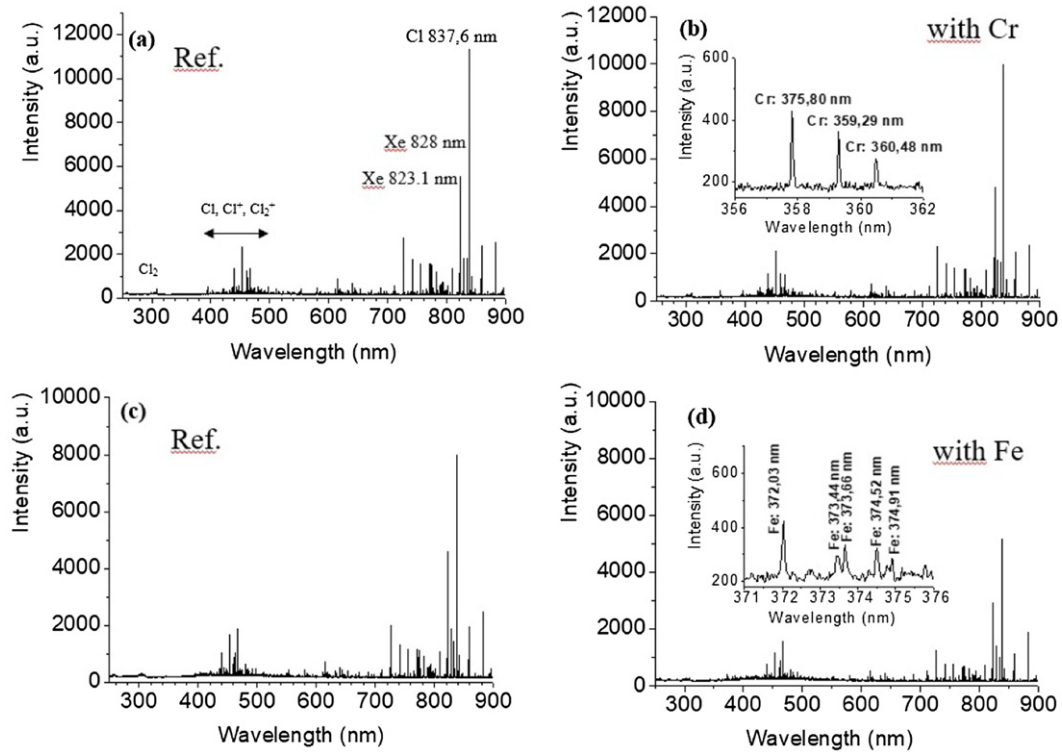


**Figure 10.** The ion to neutral flux ratio versus RF power for the initial conditions presented in table 3 without substrate and without bias.

is due to the increase in the ionization process of Cl to the detriment of the production of  $\text{Cl}^-$  by electron impact dissociative attachment of  $\text{Cl}_2$ . Therefore, the ionization of Cl by the production of  $\text{Cl}^+$  is well favoured because of the significant increase in the  $\text{Cl}_2$  dissociation percentage (figure 9).

## 5.2. Impact of etched metals on plasma properties

Figures 11(a) and (c) show optical emission spectra obtained for reference Cl plasmas ( $\text{Cl}_2$  60 sccm, Xe 7 sccm at 4.8 mTorr, 800 W and  $-150$  V of bias without substrate heating) with no metallic sample on the sapphire substrate holder. Xenon was introduced in a small quantity in the discharge as the actinometer to obtain estimate of the atomic Cl density. As expected in ICP chlorine plasma [90]. Most of the observed transitions belong to Cl I spectrum together with some line from  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{Cl}_2$  and  $\text{Cl}_2^+$ . [90], These reference spectra were recorded just before the etching experiments.

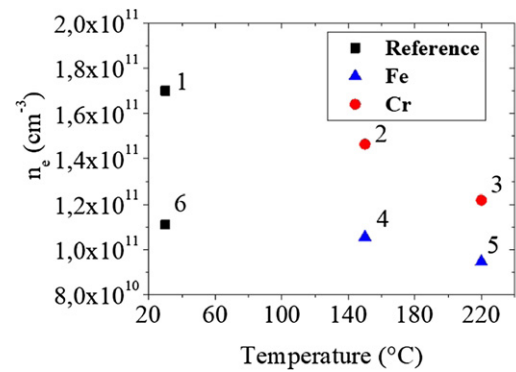


**Figure 11.** Emission spectrum of a chlorine plasma. Pressure, RF Power and Cl<sub>2</sub> flow rate are the same than the ones presented in table 3. Xe = 7 sccm, with neither metallic substrate nor bias, nor substrate heating. . The reference plasmas without samples are: (a) for Cr and (c) for Fe. Plasmas during etching are, respectively, (b) Cr and (d) Fe.

When metallic sample are placed on the substrate holder, spectra results reveal the presence of Cr I (figure 11(b)) and Fe I (figure 11(d)) lines in the plasma. This confirms the ability of chlorine ICP plasma to etch Fe and Cr

The spectra show a strong decrease in the emission intensities for Cl<sub>2</sub> plasmas with Fe samples. The line ratio  $I_{Cl}/I_{Xe}$  however does not change much: it varies from 2.05 to 2.07 for the reference plasma and the plasma, respectively, with the presence of Cr, and from 1.67 to 1.74 for the reference plasma and the plasma, respectively, with the presence of Fe.

Electron density values determined by microwave interferometry are plotted in figure 12. The accuracy of phase variation is 0.1°, which gives an accuracy in  $n_e$  measurement of  $8.4 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ . The error due to spatial variations of  $n_e$  in the plasma chamber was not estimated. Therefore, no error bars are included in figure 12. The number 1 indicates the reference density, in Cl plasma (conditions table 3), obtained just after reactor cleaning (see the detailed procedure in table 4), without introducing a metallic sample or heating. Data points 2 to 5 were measured after the introduction of a Cr substrate (temperature at 150 and 220°C; points 2 and 3) then an Fe substrate (points 4 and 5; same temperatures). Point 6 depicts a second reference point obtained just after Fe removal and before the reactor cleaning. These data show a drop in the electron density induced by the presence of the metallic sample. This drop is more significant for both Fe and the higher temperature. During etching, the formation and ejection of  $\text{FeCl}_x$  ( $x = 0-3$ )



**Figure 12.** Electron density of Cl<sub>2</sub> plasmas for the conditions presented in table 3 with different substrate temperatures (150 °C for points 2 and 4, 220 °C for points 3 and 5). References of  $n_e$  are given by points 1 and 6 (without substrate heating), before any etching (point 1) and after every etching (point 6).

or  $\text{CrCl}_x$  ( $x = 0-2$ ) from the metallic sample will contaminate both the Cl plasma and the reactor walls. As shown previously, under the same conditions the etch rates of Fe are greater than Cr. Consequently, contamination induced by Fe-containing etchant products is expected to be more significant, worsening when the temperature rises. These species strongly modify the electrical parameters of the plasma, including the electron density. The pollution of reactor walls is also the cause of these trends. During the experiments, they become covered with etching products that can subsequently desorb and re-enter the plasma phase. This is why  $n_e$  (figure 12, point 6, before reactor cleaning) does not rise to the initial value (point

**Table 5.** Etch rates in  $\text{nm min}^{-1}$  of Fe and Cr estimated by experiment; the conditions are presented in table 3.

| Sample | $\text{Cl}_2$   | Ar             |
|--------|-----------------|----------------|
| Fe     | 269 ( $\pm 5$ ) | 40 ( $\pm 1$ ) |
| Cr     | 45 ( $\pm 3$ )  | 26 ( $\pm 2$ ) |

1), but is at a level close to that measured during the etching of Fe at 220 °C.

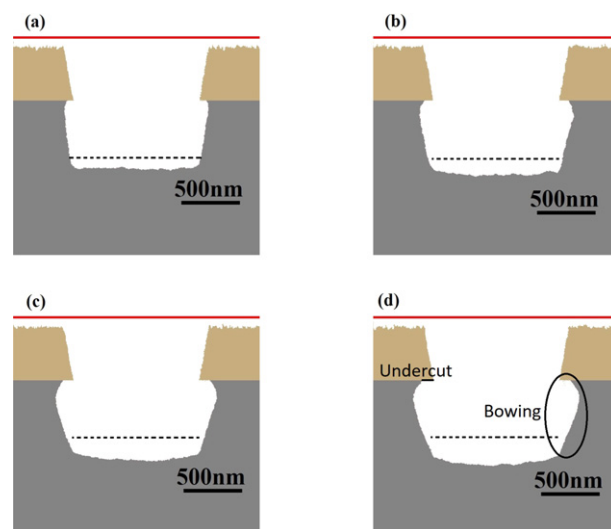
To explain this drop in electron density, two mechanisms are assumed. Firstly, the  $\text{FeCl}_3$  species has a calculated electron affinity of 3.90 eV [91], a value that is even higher than those of Cl, which is 3.61 eV from the NIST database. It is possible that an electronic attachment process becomes more efficient, leading to the production of negative ions to the detriment of the electron population. Secondly, the polyatomic aspect of etchant products in the plasma phase would increase the power loss under excitation and dissociation by electronic impact of these etchant products. This would increase the effective creation energy of an electron–ion pair [92]. But due to a lack of etchant product data in terms of cross sections of reactions by electronic impact, it is difficult to confirm these hypotheses.

### 5.3. Experimental results: etching mechanisms of Fe and Cr

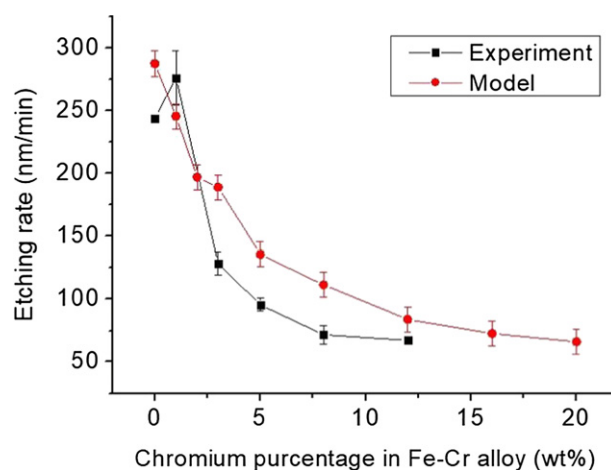
Pure Fe and Cr substrates were submitted respectively to argon and Cl ICP plasmas, under the conditions depicted in table 3. Etch rates are summarized in table 5. Under argon, the results are very close. In this case, the etching is due to pure sputtering mechanisms induced by  $\text{Ar}^+$  ions. Calculations performed using SRIM software show that the sputtering yields of Fe and Cr are very similar. Under Cl plasma, etch rates increase more for Fe ( $\times 6.7$ ) than for Cr ( $\times 1.7$ ). According to the results of the kinetic model and from OES,  $\text{Cl}^+$  and Cl are, respectively, the major ionic and reactive neutral species, hence those participating in the etching mechanisms. Cl atoms can form  $\text{FeCl}_x$  ( $x = 1-3$ ) species or  $\text{CrCl}_x$  ( $x = 0-2$ ) species after surface adsorption of Cl. According to the data in figure 4, this process is expected to form  $\text{FeCl}_3$ , a volatile product for the present operating pressure and surface temperature. The formation of a gaseous compound by successive adsorption of Cl is known as chemical etching. Fe is thus exposed to both chemical and physical etching. On the other hand, chemical etching is not possible for Cr under the tested conditions: the process temperature being too low to form gaseous compounds (see figure 4).  $\text{FeCl}_x$  ( $x = 1-2$ ) and  $\text{CrCl}_x$  ( $x = 1-2$ ) compounds are sputtered by  $\text{Cl}_2^+$  and  $\text{Cl}^+$  ions, as well as Fe and Cr.  $\text{FeCl}_x$  ( $x = 0-2$ ) and  $\text{CrCl}_x$  ( $x = 0-2$ ) species can spontaneously desorb from the surface only in the areas exposed to ion bombardment. In these zones, the formation of dangling bonds at the surface improves the adsorption of neutral Cl onto  $\text{FeCl}_x$  ( $x = 0-2$ ) and  $\text{CrCl}_x$  ( $x = 0-2$ ) surface sites. This process is taken into account in the surface model.

### 5.4. Etching of Fe: impact of Cl adsorption. Simulation results

The used RF bias (−150 V) is higher compared to some ICP etching processes [20, 93–96]. Furthermore, the ion to



**Figure 13.** Trench profiles determined using modelling for different reflection probabilities for  $\text{Cl} \rightarrow \text{FeCl}_x$  ( $x = 0-2$ ) reactions: (a)  $P_{\text{ads}} = 0.1$ , (b)  $P_{\text{ads}} = 0.2$ , (c)  $P_{\text{ads}} = 0.3$  and (d)  $P_{\text{ads}} = 0.4$ . The etching time is 2 min. The other operating conditions are presented in table 3. Dashed lines represent the etching depth estimated with the experimental etch rate for the pure Fe sample.

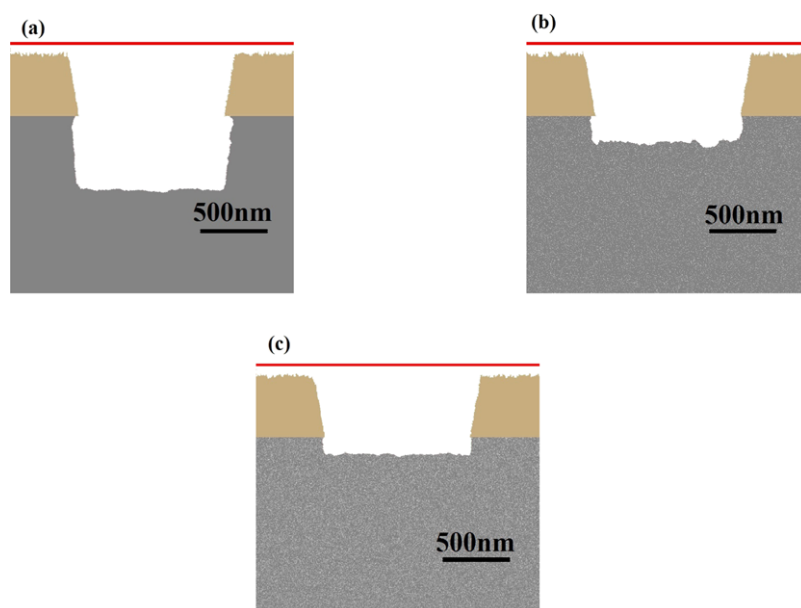


**Figure 14.** Experimental and modelling etch rates of the Fe/Cr target with different %Cr. The operating conditions are presented in table 3.

neutral flux ratio  $\Gamma_{\text{ions}}/\Gamma_{\text{Cl}}$  is relatively high (about 38%). In these conditions the physical etching is the dominant etching mechanism due to the efficiency of ion bombardment.

Both the energy and number of ions in seconds are really high in this kind of machine. As a first approximation, the sputtering yields of  $\text{FeCl}_x$  and  $\text{CrCl}_x$  ( $x = 1-2$ ) are supposed equal to those of original sites of Fe and Cr. The adsorption of Cl on Fe sites accelerates the etching process. As explained in section 3, in the area exposed to ion bombardment, the adsorption probability of atomic Cl increases and spontaneous desorption of surface sites occurs.

Figure 13 shows the effect of the adsorption probability ( $P_{\text{ads}}(\text{Cl})$ : 0.1 to 0.4) on the  $\text{FeCl}_x$  sites ( $x = 0-2$ ) on the etch profile evolution. For a fixed etching time (2 min) of Fe, the simulations show that the trench is deeper when  $P_{\text{ads}}(\text{Cl})$  is maximum. The increase in this surface parameter enhances



**Figure 15.** Trench profiles determined using modelling for: (a) 0% wt Cr, (b) 8% wt Cr and (c) 20% wt Cr. The etching time is 2 min, and the other operating conditions are presented in table 3.

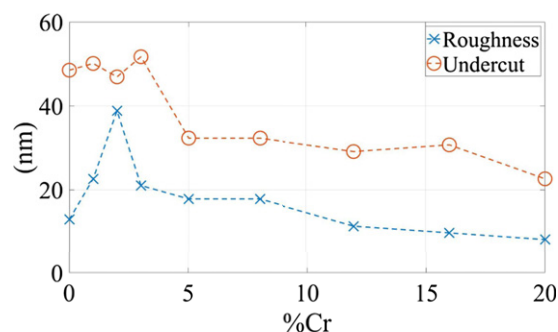
the  $\text{FeCl}_x$  ( $x = 0-2$ ) formation. In the trench bottom, where the surface is submitted to the directional ion bombardment, high Cl adsorption improves the reactive ion etching processes. Moreover, as neutral species have an isotropic distribution, the increasing adsorption probability enhances  $\text{FeCl}_x$  ( $x = 1-3$ ) site formation along the trench sidewalls. These zones are thus subjected to an important chemical etching process due to the formation of  $\text{FeCl}_3$  species desorbing from the surface. The consequence is the formation of undercut and bowing defects, as shown in figure 13.

### 5.5. Etching of Fe–Cr alloys: experiment and simulation

To analyze the effect of the chemical composition of Fe–Cr alloys on the etching processes under  $\text{Cl}_2$  plasma, we have performed a simulation and experiment series by varying the % wt of Cr from 0 to 12 (see table 3).

Figure 14 shows that the increase in the % wt of Cr leads to a decrease in the etch rate of the Fe–Cr alloy. The experimental etch rates are 244, 129, 67  $\text{nm min}^{-1}$  for 0, 3 and 12 % wt of Cr, respectively. Both the simulation and the experiments show the same variation trend. However, the simulated etch rates are slightly higher than those obtained by experiment. The decrease in the etch rate is particularly sharp between 0 and 5% wt of Cr, then slows down to stabilize above 12% of Cr. This non-linear evolution indicates that the mechanisms involved are not limited to differences in etch rates between Fe and Cr.

To explain this result, it is necessary to consider the existence of a global phenomenon resulting from the simultaneous presence of Fe and Cr. We thus introduce the concept of hard zones to take into account this interaction effect between Fe and Cr on the etching mechanisms. These hard zones therefore have better resistance to etching. Since it is unlikely that chemical etching decreases as much with such low Cr contents, we assume that surface mechanisms linked to ion bombardment



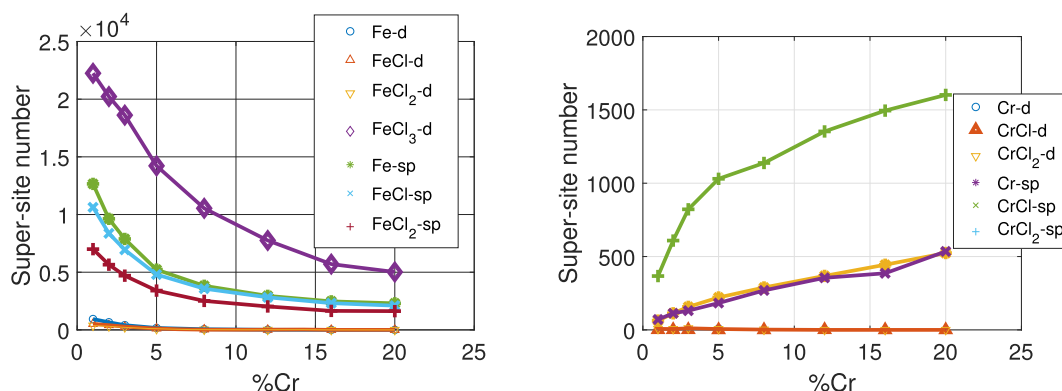
**Figure 16.** Roughness and undercut measured in Fe/Cr targets, from model results with different % wt Cr. The operating conditions are presented in table 3.

are affected by a lower transmission of ion/substrate energy. Thus, in these hard zones the sputtering yields decrease and the assistance provided by the ion bombardment to the surface desorption of compounds is less efficient. The physical origin of these hard zones states that the inclusion of Cr in Fe would increase the hardness of the material and modify the surface energy. The subsequent modification of surface energy will lead to a lower sputtering yield than for pure Fe or pure Cr. At the same time, the dislocation along the surface and the creation of defects are limited. This will impact the spontaneous desorption of Fe and Cr as well as the favorable adsorption of Cl atoms on the Fe/Cr surface. Once a sufficient Cr content is reached, the surface is covered by these hard areas and the etch rate settles down.

The surface model introduces this concept (see section 3 and table 2). Figure 14 clearly shows that the simulation results correlate well with the experiments, which supports our hypotheses. This accuracy has been obtained after the adjustment of numerical parameters in the model.

Figure 15 shows three simulated trenches obtained respectively for 0, 8 and 20% wt of Cr (see table 3 for operating





**Figure 17.** The number of supersites etched by different processes in Fe/Cr targets. The Fe case is presented in (a), while Cr is presented in (b). From the model results with different % Cr or % Fe. The operating conditions are presented in table 3. The d sign corresponds to desorption, while the sp sign corresponds to sputtering.

conditions). The third result is particularly interesting since it is similar to the case of austenitic steels, that generally have a Cr content of around 16% wt. For pure Fe, even a global anisotropic aspect, the trench profile is characterized by the formation of lateral defects: bowing and undercut. Its depth is about 565 nm. The addition of Cr leads to the reduction (figure 15(b)) or even to the elimination of these defects (figure 15(c)).

At the trench bottom, the introduced hard zones induce the formation of a significant roughness (figure 15(b)), that is reduced when the percentage of Cr exceeds a certain threshold. From the results of figure 14, this threshold can be set at around 12%wt. As explained previously, the hard zones' existence lowers the sputtering yields, leading to the decrease in the vertical etch rate.

### 5.6. Etching of Fe–Cr: simulation results

In figure 16 the variations in the simulated etched surface roughness and undercut level versus Cr percentage are plotted. The lateral dimension of a supersite is 3.231 nm. The roughness is calculated in the trench bottom by averaging the height of the peaks and valleys on either side of a baseline. This surface parameter varies from 15 to 40 nm, that is 5 to 12 supersites. There is a maximum roughness for 3%wt Cr followed by a constant decrease until it reaches a value lower than that measured for pure Fe. A low Cr content induces the formation of hard zones that increase the roughness by locally decreasing the sputtering and spontaneous desorption. When their distribution begin to recover the surface on the trench bottom, the interaction processes become more homogeneous as well and the roughness decreases.

The undercut is almost constant Cr content less than 3% wt (around 50 nm) and decreases for Cr content greater than 3% wt up to 20% wt (22 nm for 20 % wt of Cr). On the sidewalls, chemical etching is the dominant surface process because sputtering or assisted desorption are induced by ion bombardment that is almost directional. According to the sheath model, the angular shift is  $2.5^\circ$  around the normal to the sample surface. So, just under the mask, Cr sites cannot be etched. For sufficient content, the Cr sites homogeneously cover the trench sidewalls, creating a passivation layer that reduces the lateral

etching processes. This has a positive effect on the profile anisotropy.

With this model, it is possible to count the different occurrences during one etching process. The variations of desorbed sites from the Fe or Cr surfaces are plotted in figures 17(a) and (b). It shows the desorption of  $\text{FeCl}_x$  ( $x = 0-3$ ) and  $\text{CrCl}_x$  ( $x = 0-2$ ) due to chemical etching or ion bombardment. For the two figures, the d letter means spontaneous desorption (comprising chemical etching for  $\text{FeCl}_3$ ), whereas sp means physical sputtering. A constant decrease in desorbed species is observed when the Cr content increases. For Fe in figure 17(a), etching is dominated by the formation of gaseous  $\text{FeCl}_3$ , while sputtering of  $\text{FeCl}_x$  ( $x = 0-2$ ) is consequent: Fe sites are the most sputtered, because they are numerous in the alloys considered, followed by  $\text{FeCl}$  and  $\text{FeCl}_2$  sites. Desorption of non-volatile compounds  $\text{FeCl}_x$  ( $x = 0-2$ ) is very low. Furthermore, creation of gaseous  $\text{FeCl}_3$  is favoured by the greater adsorption of Cl on  $\text{FeCl}_x$  ( $x = 0-2$ ) in the areas exposed to ion bombardment. This synergy makes understandable the dominance of  $\text{FeCl}_3$  formation and sputtering of  $\text{FeCl}_x$  ( $x = 0-2$ ) in the etching processes.

Spontaneous desorption of non-gaseous  $\text{CrCl}_x$  ( $x = 0-2$ ) (see figure 17(b)) is very low in comparison, nearly equal to zero. In the reaction scheme introduced in the model, successive adsorptions of Cl atoms into the same supersite lead to the formation of stable  $\text{CrCl}_2$ .

For Cr (see figure 17(b)), etching is largely dominated by sputtering mechanisms, with a great proportion of sputtered  $\text{CrCl}_2$  sites. Due to the low Cr content in the substrate, Cr is expected to always be surrounded by some Fe sites. Hence, for Cr in Fe–Cr alloys, adsorption is not favoured by ion bombardment but sputtering and spontaneous desorption are negatively affected by the phenomena of hard zones described in the previous section. Consequently, before its ejection from the surface due to ion bombardment, Cr transforms to  $\text{CrCl}$ , then  $\text{CrCl}_2$ .

## 6. Conclusion

This work presents a joint experimental and modelling study of dry etching of Fe–Cr alloys. An etching model of an Fe–Cr

**Table 6.** Species taken into account for pure Cl<sub>2</sub> plasma. Cl<sub>2</sub>(A, C) corresponds to  $a^3\Pi_u$ ,  $A^1\Pi_u$ ,  $b^3\Pi_g$ ,  $c^3\Sigma_g^-$  and  $B^1\Pi_g$  states. Cl<sub>2</sub>(B) corresponds to  $C^1\Delta_g$ ,  $D^1\Sigma_g^+$  and  $e^3\Sigma_u^+$  states.

| Neutrals                                                                                                 | Positive ions                                  | Negative ions   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------|
| Cl <sub>2</sub> ( $\nu = 0-3$ ), Cl <sub>2</sub> (A, C), Cl <sub>2</sub> (B), Cl, Cl(4s), Cl(4p), Cl(3d) | Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Cl <sup>+</sup> | Cl <sup>-</sup> |

**Table 7.** Reactions of dissociation and ionization for Cl<sub>2</sub> plasma.

| Reaction                                                                                                                       | Threshold energy (eV) | Reaction rate (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )            | Reference                 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------|
| R <sub>1</sub> : e + Cl <sub>2</sub> ( $\nu = 0-3$ ) → 2Cl + e                                                                 | 0.0                   | $k_4 = 6.67 \times 10^{-8} T_e^{-0.1} \exp(-8.67/T_e)$      | [60, 98]                  |
| R <sub>2</sub> : e + Cl <sub>2</sub> ( $\nu = 0-3$ ) → Cl <sub>2</sub> ( $a^3\Pi_u$ ) + e → Cl <sub>2</sub> (A, C) + e         | 3.252                 | $k_{13} = 8.0 \times 10^{-8} T_e^{-0.55} \exp(-5.5/T_e)$    | [60, 98]                  |
| R <sub>3</sub> : e + Cl <sub>2</sub> ( $\nu = 0-3$ ) → Cl <sub>2</sub> ( $A^1\Pi_u$ ) + e → Cl <sub>2</sub> (A, C) + e         | 4.348                 | $k_{14} = 1.0 \times 10^{-7} T_e^{-0.675} \exp(-7.0/T_e)$   | [60, 98]                  |
| R <sub>4</sub> : e + Cl <sub>2</sub> ( $\nu = 0-3$ ) → Cl <sub>2</sub> ( $b^3\Pi_g$ ) + e → Cl <sub>2</sub> (A, C) + e         | 6.498                 | $k_{20} = 4.0 \times 10^{-8} T_e^{-0.6} \exp(-10.2/T_e)$    | [60, 98]                  |
| R <sub>5</sub> : e + Cl <sub>2</sub> ( $\nu = 0-3$ ) → Cl <sub>2</sub> ( $c^3\Sigma_g^-$ ) + e → Cl <sub>2</sub> (A, C) + e    | 7.257                 | $k_{26} = 2.0 \times 10^{-10} T_e^{-0.6} \exp(-9.0/T_e)$    | [60, 98]                  |
| R <sub>6</sub> : e + Cl <sub>2</sub> ( $\nu = 0-3$ ) → Cl <sub>2</sub> ( $B^1\Pi_g$ ) + e → Cl <sub>2</sub> (A, C) + e         | 7.537                 | $k_{15} = 3.0 \times 10^{-9} T_e^{-0.5} \exp(-11.0/T_e)$    | [60, 98]                  |
| R <sub>7</sub> : e + Cl <sub>2</sub> ( $\nu = 0-3$ ) → Cl <sub>2</sub> ( $C^1\Delta_g$ ) + e → Cl <sub>2</sub> (B) + e         | 7.790                 | $k_{27} = 5.0 \times 10^{-10} T_e^{-0.6} \exp(-10.0/T_e)$   | [60, 98]                  |
| R <sub>8</sub> : e + Cl <sub>2</sub> ( $\nu = 0-3$ ) → Cl <sub>2</sub> ( $D^1\Sigma_g^+$ ) + e → Cl <sub>2</sub> (B) + e       | 8.228                 | $k_{16} = 5.0 \times 10^{-10} T_e^{-0.75} \exp(-12.0/T_e)$  | [60, 98]                  |
| R <sub>9</sub> : e + Cl <sub>2</sub> ( $\nu = 0-3$ ) → Cl <sub>2</sub> ( $e^3\Sigma_u^+$ ) + e → Cl <sub>2</sub> (B) + e       | 9.219                 | $k_{17} = 1.0 \times 10^{-10} T_e^{-0.5} \exp(-11.0/T_e)$   | [60, 98]                  |
| R <sub>10</sub> : e + Cl <sub>2</sub> ( $\nu = 0-3$ ) → Cl <sub>2</sub> ( $^2\Sigma_u^+$ ) <sup>-</sup> → Cl + Cl <sup>-</sup> | 0.0                   | $k_{51} = 6.5 \times 10^{-11} T_e^{-1.4} \exp(-0.0/T_e)$    | [61, 98, 99]              |
| R <sub>11</sub> : e + Cl <sub>2</sub> ( $\nu = 0-3$ ) → Cl <sub>2</sub> ( $^2\Pi_g$ ) <sup>-</sup> → Cl + Cl <sup>-</sup>      | 2.5                   | $k_{52} = 5.5 \times 10^{-10} T_e^{-1.3} \exp(-2.0/T_e)$    | [61, 98, 99]              |
| R <sub>12</sub> : e + Cl <sub>2</sub> ( $\nu = 0-3$ ) → Cl <sub>2</sub> ( $^2\Pi_u$ ) <sup>-</sup> → Cl + Cl <sup>-</sup>      | 5.5                   | $k_{53} = 3.15 \times 10^{-9} T_e^{-1.4} \exp(-5.0/T_e)$    | [61, 98, 99]              |
| R <sub>13</sub> : e + Cl <sub>2</sub> → Cl + Cl <sup>+</sup> + 2e                                                              | 12.0                  | $k_2 = 2.14 \times 10^{-7} T_e^{-0.07} \exp(-25.26/T_e)$    | [57, 59, 62, 64, 98, 100] |
| R <sub>14</sub> : e + Cl <sub>2</sub> → Cl <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> + e                                                  | 12.0                  | $k_3 = 2.94 \times 10^{-10} T_e^{0.19} \exp(-18.79/T_e)$    | [57, 59, 61, 98, 100]     |
| R <sub>15</sub> : e + Cl <sub>2</sub> → Cl <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 3e → Cl <sup>+</sup> + Cl <sup>+</sup> + 3e            | 35.0                  | $k_{50} = 2.27 \times 10^{-10} T_e^{1.92} \exp(-21.26/T_e)$ | [57, 59, 62, 64, 98]      |
| R <sub>16</sub> : e + Cl <sub>2</sub> → Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2e                                                      | 11.5                  | $k_1 = 5.12 \times 10^{-8} T_e^{0.48} \exp(-12.34/T_e)$     | [57, 59, 62, 98]          |
| R <sub>17</sub> : e + Cl → Cl <sup>+</sup> + 2e                                                                                | 13.5                  | $k_6 = 3.17 \times 10^{-8} T_e^{0.53} \exp(-13.29/T_e)$     | [57, 59, 63, 100]         |

alloy is developed. The model is composed of three modules: a plasma kinetic model, a sheath model and a surface model. With this multiscale approach, it is possible to predict the etch profile evolution of Fe–Cr alloys through the mask versus the external ICP parameters.

The substrate temperature influences the volatility of compounds because of the difference in the boiling temperatures of pure elements and the chlorinated compounds. Knowledge of vapour pressure for these compounds help establishing reaction scheme. The differences in Fe and Cr etch rates while exposed to Cl<sub>2</sub> or Ar plasma is due to the formation of volatile FeCl<sub>3</sub> compounds and CrCl<sub>2</sub> non-volatile compounds on the surface. This hypothesis has been reinforced by OES and interferometry measurements of Cl<sub>2</sub> plasma alone and during Fe and Cr etching. This corresponds to the data from the literature and to the evolution of the vapour pressure of chlorinated compounds. Fe and Cr are both sensitive to physical etching by ion bombardment, and chlorinated Fe and Cr species are created on the surface. The differences between surface energies of pure metals and chlorinated metals can increase the removal of these metals, hence the etch rate.

Based on the model results, a preponderance is established of chemical etching for Fe through the creation of gaseous FeCl<sub>3</sub> while sputtering of Fe and FeCl<sub>x</sub> ( $x = 1-2$ ) is high. For Cr, sputtering of CrCl<sub>2</sub> is dominant. For Fe, spontaneous desorption of non-volatile surface compounds is low while, for Cr, it is almost negligible.

The diminution of the etch rate by increasing the Cr percentage, measured by profilometry and estimated by simulation, is also explained by the creation of hard zones around Fe sites due to the presence of Cr sites. These hard zones strongly decrease the etch rate because the sputtering yield as well as spontaneous desorption probabilities decrease. Etching of steels using chlorinated plasma is an interesting way to functionalize steel surfaces with submicron patterns. As an immediate perspective, analyses of etched surfaces using XPS is needed to validate our hypothesis and improve both our model and our understanding of Cl plasma interactions with metal alloys.

## Acknowledgments

This study is financially supported by the French National Research Agency (ANR), through ANR-17-CE08-0029 project. This work was partly supported by the French RENATECH network.

## Data availability statement

All data that support the findings of this study are included within the article (and any supplementary files).

## Appendix A

In this section, we present the full reaction scheme taken into account by our model, modified from Chanson *et al* [56].



**Table 8.** Reactions between charged species, atoms and molecules for Cl<sub>2</sub>.

| Reaction                                                                                | Threshold energy (eV) | Reaction rate (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )           | Reference         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------------------------------------|-------------------|
| <b>Reactions electron-ion</b>                                                           |                       |                                                            |                   |
| R <sub>18</sub> : e + Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> → 2Cl                                | 0.0                   | $k_{34} = 9.0 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$                   | [57, 59, 100]     |
| R <sub>19</sub> : e + Cl <sup>-</sup> → Cl + 2e                                         | 10.1                  | $k_9 = 9.02 \times 10^{-9} T_e^{0.72} \exp(-4.88/T_e)$     | [57, 59, 65, 100] |
| R <sub>20</sub> : e + Cl <sup>-</sup> → Cl <sup>+</sup> + 3e                            | 28.6                  | $k_{51} = 3.62 \times 10^{-9} T_e^{0.72} \exp(-25.38/T_e)$ | [57, 59, 65, 100] |
| <b>Reactions neutral-ion</b>                                                            |                       |                                                            |                   |
| R <sub>21</sub> : Cl <sub>2</sub> + Cl <sup>+</sup> → Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> + Cl | 0.0                   | $k_{35} = 5.4 \times 10^{-10}$                             | [57, 59, 100]     |
| <b>Reactions neutral-neutral</b>                                                        |                       |                                                            |                   |
| R <sub>22</sub> : Cl <sub>2</sub> + 2Cl → 2Cl <sub>2</sub>                              | 0.0                   | $k_{52} = 3.5 \times 10^{-27} \exp(810/T_{\text{gas}})$    | [57, 59]          |
| R <sub>23</sub> : 2Cl + Cl → Cl <sub>2</sub> + Cl                                       | 0.0                   | $k_{53} = 8.75 \times 10^{-28} \exp(810/T_{\text{gas}})$   | [57, 59]          |
| <b>Reactions ion-ion, X is a non-chlorinated species</b>                                |                       |                                                            |                   |
| R <sub>24</sub> : Cl <sup>-</sup> + Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> → Cl <sub>2</sub> + Cl | 0.0                   | $k_7 = 5.0 \times 10^{-8} (300/T_{\text{gas}})^{0.5}$      | [57, 59, 100]     |
| R <sub>25</sub> : Cl <sup>-</sup> + Cl <sup>+</sup> → Cl + Cl                           | 0.0                   | $k_8 = 5.0 \times 10^{-8} (300/T_{\text{gas}})^{0.5}$      | [57, 59, 100]     |
| R <sub>26</sub> : Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> → 3Cl                  | 0.0                   | $k_{54} = 5.0 \times 10^{-8} (300/T_{\text{gas}})^{0.5}$   | [59, 101]         |
| R <sub>27</sub> : X <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> → X + Cl                             | 0.0                   | $k_{55} = 5.0 \times 10^{-8} (300/T_{\text{gas}})^{0.5}$   | [58]              |

**Table 9.** Excitation and de-excitation reactions for Cl<sub>2</sub>.

| Reaction                                                                        | Threshold energy (eV) | Reaction rate (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )            | Reference         |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------|
| <b>Vibrational excitation</b>                                                   |                       |                                                             |                   |
| R <sub>28</sub> : e + Cl <sub>2</sub> (ν = 0) → Cl <sub>2</sub> (ν = 1) + e     | 0.07                  | $k_{36} = 4.35 \times 10^{-10} T_e^{-1.48} \exp(-0.76/T_e)$ | [57, 59, 100]     |
| R <sub>29</sub> : e + Cl <sub>2</sub> (ν = 0) → Cl <sub>2</sub> (ν = 2) + e     | 0.14                  | $k_{37} = 8.10 \times 10^{-11} T_e^{-1.48} \exp(-0.68/T_e)$ | [57, 59, 100]     |
| R <sub>30</sub> : e + Cl <sub>2</sub> (ν = 0) → Cl <sub>2</sub> (ν = 3) + e     | 0.21                  | $k_{38} = 2.39 \times 10^{-11} T_e^{-1.49} \exp(-0.64/T_e)$ | [57, 59, 100]     |
| R <sub>31</sub> : e + Cl <sub>2</sub> (ν = 1) → Cl <sub>2</sub> (ν = 2) + e     | 0.07                  | $k_{31} = 1.04 \times 10^{-9} T_e^{-1.48} \exp(-0.73/T_e)$  | [57, 59, 100]     |
| R <sub>32</sub> : e + Cl <sub>2</sub> (ν = 1) → Cl <sub>2</sub> (ν = 3) + e     | 0.14                  | $k_{32} = 2.98 \times 10^{-10} T_e^{-1.48} \exp(-0.67/T_e)$ | [57, 59, 100]     |
| R <sub>33</sub> : e + Cl <sub>2</sub> (ν = 2) → Cl <sub>2</sub> (ν = 3) + e     | 0.07                  | $k_{33} = 1.04 \times 10^{-10} T_e^{-1.48} \exp(-0.73/T_e)$ | [57, 59, 100]     |
| R <sub>34</sub> : e + Cl <sub>2</sub> (ν = 0-3) → Cl <sub>2</sub> (ν = 0-3) + e | 0.0                   | $k_{21} = 9.24 \times 10^{-9} \exp(-11.15/T_e)$             | [57, 59, 100]     |
| <b>Excitation by electronic impact</b>                                          |                       |                                                             |                   |
| R <sub>35</sub> : e + Cl → Cl(4s) + e                                           | 9.1                   | $k_{25} = 2.0 \times 10^{-8} \exp(-10.5/T_e)$               | [57, 59, 100-102] |
| R <sub>36</sub> : e + Cl → Cl(4p) + e                                           | 10.5                  | $k_{24} = 3.0 \times 10^{-8} \exp(-8.0/T_e)$                | [57, 59, 100-102] |
| R <sub>37</sub> : e + Cl → Cl(3d) + e                                           | 11.2                  | $k_{22} = 2.0 \times 10^{-8} \exp(-11.0/T_e)$               | [57, 59, 100-102] |
| R <sub>38</sub> : e + Cl → Cl(5s) + e                                           | 11.4                  | $k_{56} = 4.0 \times 10^{-9} \exp(-11.5/T_e)$               | [101, 102]        |
| R <sub>39</sub> : e + Cl → Cl(5p) + e                                           | 11.8                  | $k_{57} = 1.5 \times 10^{-8} \exp(-11.77/T_e)$              | [57, 59, 100-102] |
| R <sub>40</sub> : e + Cl → Cl(4d) + e                                           | 12.0                  | $k_{23} = 1.27 \times 10^{-8} \exp(-12.0/T_e)$              | [57, 59, 100-102] |
| R <sub>41</sub> : e + Cl → Cl(6s) + e                                           | 12.1                  | $k_{58} = 1.27 \times 10^{-9} \exp(-11.0/T_e)$              | [101, 102]        |
| R <sub>42</sub> : e + Cl → Cl(5d) + e                                           | 12.4                  | $k_{59} = 7.00 \times 10^{-9} \exp(-13.0/T_e)$              | [57, 59, 100-102] |
| <b>Radiative de-excitation</b>                                                  |                       |                                                             |                   |
| R <sub>43</sub> : Cl(4s) → Cl + hν                                              | 0.0                   | $k_{39} = 2.03 \times 10^6$                                 | [69, 100]         |
| R <sub>44</sub> : Cl(4p) → Cl + hν                                              | 0.0                   | $k_{40} = 3.3 \times 10^7$                                  | [69, 100]         |
| R <sub>45</sub> : Cl(3d) → Cl + hν                                              | 0.0                   | $k_{41} = 1.83 \times 10^6$                                 | [69, 100]         |
| R <sub>46</sub> : Cl(A, C)ouCl <sub>2</sub> (B) → Cl <sub>2</sub> + hν          | 0.0                   | $k_{43} \text{ and } k_{44} = 4.74 \times 10^8$             | [69, 100]         |

**Table 10.** Surface reactions for Cl<sub>2</sub>.

| Reaction                                                                                      | β <sub>Cl</sub> | Reaction rate (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )                                                         | Reference |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Neutrals-walls reactions, considering coefficient β at wall temperature</b>                |                 |                                                                                                          |           |
| Rs <sub>1</sub> : Cl + wall → 1/2Cl <sub>2</sub> + wall                                       | 0.13            | $ks_{230} = \frac{D_{ab}}{\Lambda_0^2 + \frac{2I_0 D_{ab}}{v_{th}} + \frac{(2-\beta_{Cl})}{\beta_{Cl}}}$ | [100]     |
| Rs <sub>2</sub> : Cl + wall → Cl(4s, 4p, 3d) + wall                                           | 0.13            | $k_{230} = \frac{D_{ab}}{\Lambda_0^2 + \frac{2I_0 D_{ab}}{v_{th}} + \frac{(2-\beta_{Cl})}{\beta_{Cl}}}$  | [100]     |
| Rs <sub>3</sub> : Cl(4s, 4p, 3d) + wall → Cl + wall                                           | 0.13            | $k_{235} = \frac{D_{ab}}{\Lambda_0^2 + \frac{2I_0 D_{ab}}{v_{th}} + \frac{(2-\beta_{Cl})}{\beta_{Cl}}}$  | [100]     |
| Rs <sub>4</sub> : Cl <sub>2</sub> (A, C)ouCl <sub>2</sub> (B) + wall → Cl <sub>2</sub> + wall | 0.13            | $k_{236} = \frac{D_{ab}}{\Lambda_0^2 + \frac{2I_0 D_{ab}}{v_{th}} + \frac{(2-\beta_{Cl})}{\beta_{Cl}}}$  | [100]     |
| <b>Ions-walls reactions</b>                                                                   |                 |                                                                                                          |           |
| Rs <sub>5</sub> : Cl <sup>+</sup> + wall → Cl + wall*                                         |                 | $k_{18} = 2\mu_{B,Cl^+} \left( \frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R} \right)$                                    | [54, 100] |
| Rs <sub>6</sub> : Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> + wall → Cl <sub>2</sub> + wall*               |                 | $k_{11} = 2\mu_{B,Cl_2^+} \left( \frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R} \right)$                                  | [54, 100] |

**Table 11.** Species taken into account for pure Ar plasma.

| Neutrals | Positive ions   | Excited states       |
|----------|-----------------|----------------------|
| Ar       | Ar <sup>+</sup> | Ar(m), Ar(r), Ar(4p) |

**Table 12.** The reactional scheme for Ar plasma.

| Reaction                                                                                | Threshold energy (eV) | Reaction rate (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )                                                                          | Reference     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| <b>Excitation and de-excitation by electronic impact (cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>)</b> |                       |                                                                                                                           |               |
| R <sub>100</sub> : e + Ar → Ar(m) + e                                                   | 11.7                  | $k_{117} = 9.73 \times 10^{-10} T_e^{-0.07} \exp(-11.69/T_e)$                                                             | [54, 57, 100] |
| R <sub>101</sub> : e + Ar → Ar(r) + e                                                   | 11.8                  | $k_{116} = 3.93 \times 10^{-9} T_e^{0.46} \exp(-12.09/T_e)$                                                               | [54, 57, 100] |
| R <sub>102</sub> : e + Ar → Ar(4p) + e                                                  | 13.3                  | $k_{101} = 8.91 \times 10^{-9} T_e^{-0.04} \exp(-14.18/T_e)$                                                              | [54, 57, 100] |
| R <sub>103</sub> : e + Ar(m) → Ar(r) + e                                                | 0.1                   | $k_{109} = 3.7 \times 10^{-7}$                                                                                            | [54, 57, 100] |
| R <sub>104</sub> : e + Ar(m) → Ar(4p) + e                                               | 1.6                   | $k_{115} = 2.39 \times 10^{-6} T_e^{-0.15} \exp(-1.82/T_e)$                                                               | [54, 57, 100] |
| R <sub>105</sub> : e + Ar(r) → Ar(m) + e                                                | -0.1                  | $k_{106} = 9.1 \times 10^{-7}$                                                                                            | [54, 57, 100] |
| R <sub>106</sub> : e + Ar(m) → Ar + e                                                   | -11.7                 | $k_{103} = 2.0 \times 10^{-9}$                                                                                            | [54, 57, 100] |
| R <sub>107</sub> : e + Ar(r) → Ar + e                                                   | -11.8                 | $k_{103} = 2.0 \times 10^{-9}$                                                                                            | [54, 57, 100] |
| R <sub>108</sub> : e + Ar(4p) → Ar + e                                                  | -13.3                 | $k_{103} = 2.0 \times 10^{-9}$                                                                                            | [54, 57, 100] |
| R <sub>108</sub> : e + Ar → Ar + e                                                      | 0.0                   | $k_{107} = 2.16 \times 10^{-7} \exp(\frac{0.0607}{T_e} - \frac{12.30}{T_e^2} + \frac{14.20}{T_e^3} - \frac{4.26}{T_e^4})$ | [54, 57, 100] |
| <b>Ionization by electronic impact (cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>)</b>                   |                       |                                                                                                                           |               |
| R <sub>109</sub> : e + Ar → Ar <sup>+</sup> 2e                                          | 15.8                  | $k_{100} = 2.39 \times 10^{-8} T_e^{0.57} \exp(-17.43/T_e)$                                                               | [54, 57, 100] |
| R <sub>110</sub> : e + Ar(m) → Ar <sup>+</sup> 2e                                       | 4.1                   | $k_{123} = 2.71 \times 10^{-7} T_e^{0.26} \exp(-4.59/T_e)$                                                                | [54, 57, 100] |
| R <sub>111</sub> : e + Ar(r) → Ar <sup>+</sup> 2e                                       | 4.0                   | $k_{124} = 2.7 \times 10^{-7} T_e^{0.29} \exp(-4.24/T_e)$                                                                 | [54, 57, 100] |
| R <sub>112</sub> : e + Ar(4p) → Ar <sup>+</sup> 2e                                      | 2.5                   | $k_{102} = 1.09 \times 10^{-6} T_e^{0.29} \exp(-3.42/T_e)$                                                                | [54, 57, 100] |
| <b>Reactions between atoms and molecules (cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>)</b>             |                       |                                                                                                                           |               |
| R <sub>113</sub> : 2Ar(m) → 2Ar                                                         | 0.0                   | $k_{118} = 2.0 \times 10^{-7}$                                                                                            | [54, 57, 100] |
| R <sub>114</sub> : Ar(m) + Ar → 2Ar                                                     | 0.0                   | $k_{122} = 2.1 \times 10^{-15}$                                                                                           | [54, 57, 100] |
| R <sub>115</sub> : Ar(m) + Ar(r) → Ar <sup>+</sup> + Ar                                 | 0.0                   | $k_{119} = 2.1 \times 10^{-9}$                                                                                            | [54, 57, 100] |
| R <sub>116</sub> : 2Ar(4p) → Ar <sup>+</sup> + Ar                                       | 0.0                   | $k_{120} = 5.0 \times 10^{-10}$                                                                                           | [54, 57, 100] |
| R <sub>117</sub> : 2Ar(m) → Ar <sup>+</sup> + Ar                                        | 0.0                   | $k_{121} = 6.4 \times 10^{-10}$                                                                                           | [54, 57, 100] |
| <b>Radiative de-excitations (s<sup>-1</sup>)</b>                                        |                       |                                                                                                                           |               |
| R <sub>118</sub> : Ar(r) → Ar + hν                                                      | 0.0                   | $k_{125} = 1.0 \times 10^5$                                                                                               | [54, 57, 100] |
| R <sub>119</sub> : Ar(4p) → Ar + hν                                                     | 0.0                   | $k_{126} = 3.2 \times 10^7$                                                                                               | [54, 57, 100] |
| R <sub>120</sub> : Ar(4p) → Ar(m) + hν                                                  | 0.0                   | $k_{127} = 3.0 \times 10^7$                                                                                               | [54, 57, 100] |
| <b>Surface reactions (s<sup>-1</sup>)</b>                                               |                       |                                                                                                                           |               |
| Rs <sub>10</sub> : Ar <sup>+</sup> + wall → Ar + wall*                                  | 0.0                   | $ks_{105} = 2\mu_{B,Cl_2^+} \left( \frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R} \right)$                                                 | [54, 57, 100] |

Reactions are presented as follows (for species presented in tables 6 and 11):

- Reactions of dissociation and ionization by electron impact in table 7;
- Reactions between charged species, atoms and molecules in table 8;
- Reactions of excitation and deexcitation in table 9;
- Surface reactions in table 10.
- Reactions concerning Ar in table 12.

## ORCID iDs

Guillaume Le Dain  <https://orcid.org/0000-0003-0235-7620>  
Thierry Czerwec  <https://orcid.org/0000-0003-1662-6780>  
Grégory Marcos  <https://orcid.org/0000-0002-4469-0838>  
Cédric Noel  <https://orcid.org/0000-0001-8651-1423>  
Christophe Cardinaud  <https://orcid.org/0000-0002-9753-8848>  
Ahmed Rhallabi  <https://orcid.org/0000-0003-0855-9995>

## References

- [1] Irving S M 1967 *ECS National Meeting*
- [2] Irving S M 1971 *Solid State Technol.* **14** 47
- [3] Abe H, Sonobe Y and Enomoto T 1973 *Japan. J. Appl. Phys.* **12** 154
- [4] Heinecke R A H 1975 *Solid-State Electron.* **18** 1146
- [5] Heinecke R A H 1976 *Solid-State Electron.* **19** 1039
- [6] Winters H F and Coburn J W 1979 *Appl. Phys. Lett.* **34** 70
- [7] Donnelly V M and Kornblit A 2013 *J. Vac. Sci. Technol. A* **31** 050825
- [8] Jung W B, Jang S, Cho S Y, Jeon H J and Jung H T 2020 *Adv. Mater.* **32** 1907101
- [9] Pavlik A, Marcos G, Coulibaly M, Vincent J, Czerwec T and Philippon S 2020 *Tribol. Int.* **146** 106232
- [10] Lasagni A, Alamri S, Aguilar-Morales A, Rößler F, Voisiat B and Kunze T 2018 *Appl. Sci.* **8** 1260
- [11] Ge P, Wang S, Zhang J and Yang B 2020 *Mater. Horiz.* **7** 2566
- [12] Fernandes F A P, Casteletti L C, Totten G E and Gallego J 2012 *Int. Heat Treat. Surf. Eng.* **6** 103
- [13] Pinedo C E and Tschiptschin A P 2013 *Rem: Rev. Esc. Minas* **66** 209

- [14] Ravi Kumar B, Sharma S, Kashyap B P and Prabhu N 2015 *Mater. Des.* **68** 63
- [15] Laegreid N and Wehner G K 1961 *J. Appl. Phys.* **32** 365
- [16] Behrisch R and Eckstein W 2007 *Sputtering by Particle Bombardment* (New York: Springer)
- [17] Altieri N D, Chen J K-C, Minardi L and Chang J P 2017 *J. Vac. Sci. Technol. A* **35** 05C203
- [18] Jang H, Efremov A, Yun S J, Yeom G Y, Kim K B and Kwon K-H 2013 *Appl. Surf. Sci.* **279** 41
- [19] Ramos R 2008 Interactions entre les plasmas de gravure a couplage inductif et les parois du reacteur *PhD Thesis* Universite Joseph-Fourier - Grenoble I
- [20] Cunge G, Kogelschatz M, Joubert O and Sadeghi N 2005 *Plasma Sources Sci. Technol.* **14** S42
- [21] Haag C and Suhr H 1986 *Plasma Chem. Plasma Process.* **6** 197
- [22] Orland A S and Blumenthal R 2005 *J. Vac. Sci. Technol. B* **23** 1589
- [23] Orland A S and Blumenthal R 2005 *J. Vac. Sci. Technol. B* **23** 1597
- [24] Chen K-C 2016 Generalized approach for selecting plasma chemistries in metal etch *PhD Thesis* University of California
- [25] Altieri N 2018 Atomic layer etching of magnetic and noble metals *PhD Thesis* University of California
- [26] Donnelly V M, Malyshev M V, Kornblit A, Ciampa N A, Colonell J I and Lee J T C 1998 *Japan. J. Appl. Phys.* **37** 2388
- [27] Donnelly V M 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** R217
- [28] Fuller N C M, Donnelly V M and Herman I P 2002 *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 170
- [29] Fuller N C M, Herman I P and Donnelly V M 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 3182
- [30] Malyshev M V, Donnelly V M, Kornblit A and Ciampa N A 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 137
- [31] Malyshev M V and Donnelly V M 2000 *Plasma Sources Sci. Technol.* **9** 353
- [32] Efremov A, Kim D-P and Kim C-I 2003 *J. Vac. Sci. Technol. A* **21** 1568
- [33] Efremov A M, Kim G-H, Kim J-G, Bogomolov A V and Kim C-I 2007 *Microelectron. Eng.* **84** 136
- [34] Chanson R, Rhallabi A, Fernandez M C and Cardinaud C 2013 *Plasma Process. Polym.* **10** 213
- [35] Cho H, Jung K B, Hays D C, Hahn Y B, Lambers E S, Feng T, Park Y D, Childress J R and Pearton S J 1999 *Appl. Surf. Sci.* **140** 215
- [36] Andrieux M S P, van der Drift E and Sloof W G 2001 *J. Vac. Sci. Technol. B* **19** 2901
- [37] Park H J, Ra H-W, Song K S and Hahn Y-B 2004 *Korean J. Chem. Eng.* **21** 1235
- [38] Haynes W M, Lide D R and Bruno T J 2016 *Handbook of Chemistry and Physics* 97th edn ed W M Haynes (Boca Raton, FL: CRC Press)
- [39] Ebbinghaus B B 1995 *Combust. Flame* **101** 311
- [40] Wu B 2006 *J. Vac. Sci. Technol. B* **24** 1
- [41] Abe H, Nishioka K, Tamura S and Nishimoto A 1976 *Japan. J. Appl. Phys.* **15** 25
- [42] Aydinoglu F, Saffih F, Dey R K and Cui B 2017 *J. Vac. Sci. Technol. B* **35** 06GB01
- [43] Curtis B J, Brunner H R and Ebnoether M 1983 *J. Electrochem. Soc.* **130** 2242
- [44] Staaks D, Yang X, Lee K Y, Dhuey S D, Sassolini S, Rangelow I W and Olynick D L 2016 *Nanotechnology* **27** 415302
- [45] Staaks D, Yu Z, Dhuey S D, Sassolini S, Lee K Y, Rangelow I W and Olynick D L 2019 *J. Vac. Sci. Technol. A* **37** 061306
- [46] Nakata H, Nishioka K and Abe H 1980 *J. Vac. Sci. Technol.* **17** 1351
- [47] Ichiki T, Takayanagi S and Horiike Y 2000 *J. Electrochem. Soc.* **147** 4289
- [48] Kang S-Y, Kwon K-H, Kim S-I, Lee S-K, Cho Y-R, Song Y-H, Lee J H and Cho K-I 2001 *J. Electrochem. Soc.* **148** G237
- [49] Lallement L, Rhallabi A, Cardinaud C and Peignon Fernandez M C 2011 *J. Vac. Sci. Technol. A* **29** 051304
- [50] Le Dain G, Rhallabi A, Fernandez M C, Boufnichel M and Roqueta F 2017 *J. Vac. Sci. Technol. A* **35** 03E113
- [51] Wang M and Kushner M J 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 023309
- [52] Ishchuk V, Volland B E, Hauguth M, Cooke M and Rangelow I W 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 084308
- [53] Memos G, Lidorikis E, Gogolides E and Kokkoris G 2021 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **54** 175205
- [54] Lee C and Lieberman M 1995 *J. Vac. Sci. Technol.* **13** 368
- [55] Rhallabi A and Catherine Y 1991 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **19** 270
- [56] Chanson R, Rhallabi A, Fernandez M C, Cardinaud C, Bouhoule S, Gatilova L and Talneau A 2012 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **40** 959
- [57] Thorsteinsson E G and Gudmundsson J T 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 115201
- [58] Efremov A, Lee J and Kwon K-H 2017 *Thin Solid Films* **629** 39
- [59] Kemaneci E, Carbone E, Booth J-P, Graef W, van Dijk J and Kroesen G 2014 *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 045002
- [60] Hamilton J R, Tennyson J, Booth J-P, Gans T and Gibson A R 2018 *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 095008
- [61] Ruf M-W, Barsotti S, Braun M, Hotop H and Fabrikant I I 2004 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37** 41
- [62] Basner R and Becker K 2004 *New J. Phys.* **6** 118
- [63] Ali M A and Kim Y-K 2005 *Surf. Interface Anal.* **37** 969
- [64] Calandra P, O'Connor C S S and Price S D 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 10821
- [65] Fritioff K et al 2003 *Phys. Rev. A* **68** 012712
- [66] Burgess D R, Zachariah M R, Tsang W and Westmoreland P R 1995 *Prog. Energy Combust. Sci.* **21** 453
- [67] Donnelly V M and Malyshev M V 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2467
- [68] Thorsteinsson E G and Gudmundsson J T 2010 *Plasma Sources Sci. Technol.* **19** 055008
- [69] Singh N, Jha A K S and Mohan M 2006 *Eur. Phys. J. D* **38** 285
- [70] Chantry P J 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 1141
- [71] Kota G P, Coburn J W and Graves D B 1999 *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** 282
- [72] Cartry G, Duten X and Rousseau A 2006 *Plasma Sources Sci. Technol.* **15** 479
- [73] Manenschijn A, Janssen G C A M, van der Drift E and Radelaar S 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 1253
- [74] Haidar Y, Pateau A, Rhallabi A, Fernandez M C, Mokrani A, Taher F, Roqueta F and Boufnichel M 2014 *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 065037
- [75] Kokkoris G, Goodyear A, Cooke M and Gogolides E 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 195211
- [76] Marcos G, Rhallabi A and Ranson P 2003 *J. Vac. Sci. Technol. A* **21** 87
- [77] Marcos G, Rhallabi A and Ranson P 2003 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **782** A5.78.1
- [78] Le Dain G, Rhallabi A, Cardinaud C, Girard A, Fernandez M-C, Boufnichel M and Roqueta F 2018 *J. Vac. Sci. Technol. A* **36** 03E109
- [79] Srivastava A K, Ohashi T and Donnelly V M 2015 *J. Vac. Sci. Technol. A* **33** 041301
- [80] Ziegler J F, Ziegler M D and Biersack J P 2010 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **268** 1818
- [81] Kokkoris G, Constantoudis V, Angelikopoulos P, Boulousis G and Gogolides E 2007 *Phys. Rev. B* **76** 193405
- [82] Kokkoris G and Gogolides E 2012 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 165204
- [83] Cardinaud C, Peignon M-C and Tessier P-Y 2000 *Appl. Surf. Sci.* **164** 72

- [84] Meyer T, Girard A, Le Dain G, Rhallabi A, Baudet E, Nazabal V, Némec P and Cardinaud C 2021 *Appl. Surf. Sci.* **549** 149192
- [85] Herzberg G 1991 *Molecular Spectra & Molecular Structure Pt 3: Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* 2nd edn (Malabar, FL: Krieger Publishing Company)
- [86] Pearse R W B and Gaydon A G 1976 *The Identification of Molecular Spectra* 4th edn (London: Chapman and Hall)
- [87] Hutchinson H *Principles of plasma diagnostics* 1st edn (Cambridge: Cambridge University Press)
- [88] Malyshev M V and Donnelly V M 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 6207
- [89] Coburn J W and Winters H F 1979 *J. Vac. Sci. Technol.* **16** 391
- [90] Malyshev M V, Donnelly V M and Samukawa S 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 1222
- [91] Bach R D, Shobe D S, Schlegel H B and Nagel C J 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 8770
- [92] Le Dain G, Rhallabi A, Girard A, Cardinaud C, Roqueta F and Boufnichel M 2019 *Plasma Sources Sci. Technol.* **28** 085002
- [93] Sasaki T, Matsuda K, Omura M, Sakai I and Hayashi H 2015 *Japan. J. Appl. Phys.* **54** 06GB03
- [94] Metzler D, Bruce R L, Engelmann S, Joseph E A and Oehrlein G S 2014 *J. Vac. Sci. Technol. A* **32** 020603
- [95] Laudrei E, Tillocher T, Méric Y, Lefaucheux P, Boutaud B and Dussart R 2018 *J. Micromech. Microeng.* **28** 055010
- [96] Lohani J, Varshney S, Rawal D S, Sapra S and Tyagi R 2019 *Nanostruct. Nano Objects* **18** 100284
- [97] Yaws C L 2015 *The Yaws Handbook of Vapor Pressure : Antoine Coefficients* 2nd edn (Oxford: Gulf Professional Publishing)
- [98] Christophorou L and Olthoff J 2004 *Fundamental Electron Interactions with Plasma Processing Gases* 1st edn vol 1 (New York: Springer)
- [99] Kurepa M V and Belic D S 1978 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **11** 3719
- [100] Chanson R 2012 Gravure de l InP par plasma ICP chlore et HBr/Ar: modelisation multiechelle et analyse XPS *PhD Thesis* University of Nantes
- [101] Despiau-Pujo E, Brihoum M, Bodart P, Darnon M and Cunge G 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 455201
- [102] Ganas P S 1988 *J. Appl. Phys.* **63** 277





## **ANNEXE 1 : LETTRE DE RECOMMANDATION**

---



Lettre de recommandation et d'engagement concernant l'inscription de  
Monsieur Grégory Marcos  
à l'habilitation à diriger des recherches.

Nancy, le 17 Février 2021

A qui de droit.

J'ai fait la connaissance de Grégory Marcos lors du post-doctorat qu'il a effectué au LSGS en 2006 dans le cadre de l'ANR ARC que je coordonnais. Sa très grande efficacité, ses compétences et ses qualités d'adaptation ont été rapidement remarquées et lui ont permis de candidater avec succès à un poste d'ingénieur de recherche au sein de notre équipe en 2007. A l'origine spécialiste des plasmas, Grégory Marcos s'est parfaitement intégré dans les activités de traitements thermochimiques assistés par plasma qui étaient et restent une thématique phare de l'équipe. Il a ainsi rapidement su acquérir des compétences en science des matériaux qui, associées à sa formation de plasmicien, lui ont permis de s'investir pleinement dans cette thématique pluridisciplinaire associant procédés, plasmas et matériaux. Dès lors, Grégory Marcos n'a cessé de s'investir pleinement dans les nombreux projets de recherche académiques et industriels auxquels nous avons participé. Non seulement il a totalement assumé les aspects techniques de ces projets, mais il s'est aussi fortement impliqué dans leurs aspects scientifiques et pilotage. Son investissement l'a conduit à développer sa propre thématique scientifique centrée sur la structuration de surfaces métalliques par traitements thermochimiques assistés par plasmas. Ainsi, il a été coordinateur de deux projets ANR.

Son expertise s'est renforcée par sa prise en charge d'un équipement d'analyse de composition élémentaire de surface par spectroscopie à décharge lumineuse dont il assure aujourd'hui la gestion et la mise en oeuvre.

L'investissement sans modération qu'il a montré dans son travail de recherche et ses compétences ont été reconnus par sa promotion au grade d'ingénieur de recherche hors classe en 2018.

Grégory Marcos m'a accompagné dans l'encadrement de 2 thèses (Y. Guo 2010, T. Thiriet 2010) avant de codiriger trois thèses (A. Andrieux 2015, directeur T. Czerwec ; O. Skiba 2018, directeur T. Czerwec ; A. Pavlik 2020, directeur S. Philippon LEM3-ENIM, dans le domaine des propriétés tribologiques de surfaces texturées). Il co-encadre actuellement la thèse de F. Laourine qui travaille pour le projet ANR SPOT. Grégory Marcos a aussi encadré 3 post-doctorants dont le dernier cette année (O. Carivain) dans le cadre d'un projet RESEM avec l'IRT M2P. Grâce à son efficacité et ses qualités organisationnelles, ce projet fédérateur au sein de notre équipe est un succès, malgré la situation difficile que nous connaissons actuellement.

En moins de 15 ans, ses travaux ont fait l'objet de plus d'une vingtaine de publications dans des revues à comité de lecture et de plus de 130 communications.

Par ailleurs, sans que cela n'affecte son efficacité dans son travail de recherche, Grégory Marcos s'est fortement engagé dans des actions structurantes au profit de la collectivité. Il a ainsi siégé au comité de pilotage du réseau des plasmas froids (MITI-CNRS) de 2009 à 2014 ainsi qu'au bureau de la division plasma de la Société Française de Physique depuis 2015. Il est, depuis plusieurs années, membre élu au conseil d'administration et secrétaire général de la Société Française du Vide. Par ailleurs, il est membre du comité de pilotage du GDR CNRS EMILI qui a démarré au début 2021.

Au-delà de ces aspects liés à la recherche, Grégory Marcos est soucieux de transmettre ses savoirs et compétences par le biais d'enseignements à Mines Nancy et à l'EEIGM où il a assuré des travaux dirigés et des travaux pratiques (niveau 1A à 3A).

Pour conclure, je soutiens sans réserve l'inscription de Grégory Marcos en vue de l'obtention de l'Habilitation à Diriger des Recherches. Il fait montre de toutes les qualités attendues pour cela, et c'est avec plaisir et conviction que je l'accompagnerai dans ce projet.



## **ANNEXE 2 : SUJET DE THESE**

---





08 Juin 2022

## Sujet de thèse pour un CDD doctorant

Début : octobre 2023

### Etude de plasmas $N_2/H_2$ produits par une source à écran actif DC. Comparaison entre mode unipolaire et bipolaire pour l'optimisation de procédés de nitruration d'aciers inoxydables

#### Informations générales

**Lieu de travail :** Nancy**Type de contrat :** Contrat doctoral**Durée du contrat :** 36 mois**Date d'embauche prévue :** 01 octobre 2023**Quotité de travail :** Temps complet**Rémunération :** environ xxxx € brut mensuel**Niveau d'études souhaité :** Master en physique des plasmas, voir Master en génie des procédés (sous vide)

#### Sujet

Les plasmas à base d'azote et azote/hydrogène sont largement utilisés dans l'industrie, notamment pour le traitement et la fonctionnalisation des matériaux. Au sein de l'équipe Plasma-Procédé-Surface (PPS) de l'Institut Jean Lamour, des activités de recherche sont conduites depuis de nombreuses années sur l'étude et l'optimisation de traitements de nitruration de substrats métalliques.

Ces procédés permettent de renforcer les propriétés mécaniques, d'améliorer la résistance à l'usure et à la fatigue des surfaces traitées. Bien que les réacteurs conventionnels de type diode soient actuellement largement utilisés (industrie/laboratoire), ce procédé nécessite plusieurs améliorations afin d'optimiser le traitement. Les progrès à réaliser visent à traiter efficacement et de manière homogène des lots de pièces dont la géométrie peut être très complexe et la surface sensible à des mécanismes d'oxydation qui nuisent au traitement.

Ainsi, les verrous techniques et scientifiques à lever sont les suivants :

- Réduire les effets de pointe liés à la géométrie des pièces à traiter
- Limiter la contamination due à la désorption des parois du réacteur
- Optimiser la concentration d'espèces actives dans le plasma.

Le procédé de nitruration par écran actif (ASPN) pourrait répondre à ces enjeux. Ce type de réacteur permet de découpler la création du plasma et la surface à traiter, ce qui solutionne en partie le point a). L'équipe PPS dispose d'une telle source reliée à un générateur unipolaire DC pulsé. De récentes études [1] ont montré que la contamination des surfaces (écran et parois) demeure cependant une problématique importante. Ces investigations ont remis au cœur du débat scientifique le rôle de l'hydrogène dans les processus de décontamination mais également de production d'espèces actives de type  $NH_x$ .

Le travail de thèse consistera d'abord à poursuivre et approfondir ces études réalisées dans des plasmas  $N_2/H_2$  utilisés pour des traitements de nitruration de type ASPN réalisés sur des pièces en acier inoxydable. L'objectif sera d'acquérir une meilleure compréhension des phénomènes physiques nécessaires à l'optimisation de ce procédé. Ce travail est clairement pluridisciplinaire :

- Caractérisation du plasma : spectrométrie de masse, spectroscopie optique d'émission, sonde de Langmuir, infra-rouge, caméra rapide
- Physique des matériaux : microscopies électroniques, DRX, SDL, métallographie
- Etude des interactions plasma/surface.

Parallèlement, nous ferons l'acquisition d'un générateur de signaux bipolaires qui sera couplé au générateur DC pulsé. Cette configuration originale, que nous avons récemment testée dans un dispositif ASPN semi-industriel à l'IRT-M2P, a laissé entrevoir des perspectives intéressantes pour la décontamination du réacteur. Les résultats obtenus seront comparés avec le mode unipolaire.

Des travaux complémentaires dans une enceinte à ultra vide, en collaboration avec l'Institut des Nanosciences de Paris, pourraient être menés afin d'étudier plus particulièrement le rôle des impuretés (oxygène, vapeur d'eau) dans les processus d'interactions avec la surface de l'acier. Ces investigations pourraient valider les hypothèses émises à l'issue des études réalisées dans le procédé ASPN.

Le résultat attendu de cette thèse est donc de contribuer à la compréhension et l'optimisation d'un traitement de nitruration par écran actif.

[1] O. Carrivain, R. Hugon, G. Marcos, C. Noël, O. Skiba, T. Czerwicz, J. Appl. Phys. 130, 173304, 2021

## Contexte de travail

La thèse se déroulera au sein de l'équipe Plasmas Procédés Surfaces (PPS) de l'Institut Jean Lamour. Elle sera intégralement financée par une bourse ministérielle pour une durée de 36 mois.

## Profil recherché

De formation ingénieur ou universitaire, le candidat/candidate recruté aura de solides bases en physique des plasmas. Un double intérêt pour le travail expérimental et les études fondamentales est requis. De bonnes connaissances en matériaux seraient un atout supplémentaire pour postuler à cette thèse.

## A propos de l'institut Jean Lamour

L'Institut Jean Lamour (IJL) est une unité mixte de recherche du CNRS et de l'Université de Lorraine. Il est rattaché à l'Institut de Chimie du CNRS.

Spécialisé en science et ingénierie des matériaux et des procédés, ses domaines de recherche couvrent les champs suivants : matériaux, métallurgie, plasmas, surfaces, nanomatériaux, électronique.

L'IJL compte 183 chercheurs et enseignants-chercheurs, 91 personnels ingénieurs, techniciens, administratifs, 150 doctorants et 25 post-doctorants.

Il collabore avec plus de 150 partenaires industriels et ses collaborations académiques se déploient dans une trentaine de pays.

Son parc instrumental exceptionnel est réparti sur 4 sites dont le principal est un bâtiment neuf situé sur le campus Artem à Nancy, lieu principal du déroulement de la thèse.

**INSTITUT JEAN LAMOUR**

Campus Artem

2 allée André Guinier - BP 50840

F-54011 Nancy Cedex

[www.ijl.univ-lorraine.fr](http://www.ijl.univ-lorraine.fr)

## **ANNEXE 3 : AUTORISATION D'INSCRIPTION À L'HDR**

---

Direction de la Recherche et de  
la Valorisation

Sous-Direction de l'Administration  
de la Recherche

91 avenue de la Libération  
BP 50454  
54 001 NANCY Cedex

Personne chargée du dossier :  
Isabelle VAILLANT -MARECHAL  
Ligne directe :  
03.72.74.04.55  
[drv-hdr@univ-lorraine.fr](mailto:drv-hdr@univ-lorraine.fr)

Monsieur MARCOS Grégory  
Université de Lorraine  
Institut Jean Lamour  
Campus ARTEM  
2 allée André Guinier  
BP 50840  
54011 Nancy Cedex

Monsieur,

J'ai l'honneur de vous faire connaître que sur avis favorable du Conseil Scientifique réuni le 25 janvier 2022, je vous accorde l'autorisation de vous inscrire à l'Habilitation à Diriger des Recherches (HDR) en Sciences des Matériaux.

A compter de la date de réception de ce courrier, vous disposez d'un an pour soutenir votre HDR.

Sept semaines au minimum avant la date prévue pour votre soutenance, je vous remercie de bien vouloir :

- Procéder au paiement de votre inscription auprès du service d'inscription administrative voulu (cf. annexe 2 de la procédure HDR jointe à ce courrier envoyé par email).
- Transmettre à l'adresse suivante : [drv-hdr@univ-lorraine.fr](mailto:drv-hdr@univ-lorraine.fr) :
  - Le formulaire de demande de soutenance de l'HDR (joint à ce courrier envoyé par email) dûment complété.
  - Votre manuscrit final.

Je vous prie d'agréer, Monsieur, l'expression de mes salutations distinguées.

Le Président de l'Université de Lorraine,  
Pour le Président et par délégation,  
Le Vice-Président du Conseil Scientifique

  
Frédéric VILLIÉRAS





## **Fonctionnalisation de surfaces métalliques par plasmas – Contributions face aux enjeux sociétaux dans le domaine de l'énergie et des transports**

Ce mémoire présente la synthèse d'une vingtaine d'années de recherche en procédés de traitements des matériaux par plasmas froids réactifs : gravure sèche de semi-conducteurs, dépôt de couches minces autolubrifiantes pour la mécanique, traitements thermochimiques des aciers pour l'amélioration des propriétés tribologiques, structuration des surfaces métalliques pour l'obtention de propriétés nouvelles ou améliorées. Ma stratégie de recherche consiste à tenter de faire le lien entre les propriétés du plasma utilisé et celles de la surface traitée. Les sujets sont abordés de façon multi-échelle dans l'objectif de parvenir à une description complète du procédé afin de l'optimiser. Pour la plupart, ces travaux sont le fruit de collaborations académiques ou/et industrielles.

Dans l'avenir, je souhaite poursuivre mes recherches sur des problématiques liées aux traitements thermochimiques (développement/caractérisation/optimisation du procédé de nitruration par écran actif, rôle de la nature de l'interface plasma/métal), mettre en œuvre des procédés innovants associant notamment la technique de dépôt par cold-spray, développer ma thématique portant sur la structuration des surfaces métalliques. Cet axe de recherche est en parfaite adéquation avec les enjeux sociétaux liés à l'énergie et au transport.

Enfin, j'espère qu'à la lecture de ce manuscrit, les jeunes chercheurs seront convaincus qu'il est essentiel de cultiver un esprit collectif, le réseau étant un moyen très efficace pour connaître et se faire connaître.

---

## **Metal surface patterning by plasmas – Contribution to societal issues in the field of energy and transport**

This manuscript is a synthesis of about twenty years of research in material treatment processes by reactive cold plasmas: dry etching of semiconductors, deposition of self-lubricating thin layers for mechanics, thermochemical treatments of steels for the improvement of tribological properties, patterning of metallic surfaces to obtain new or improved properties. My research strategy consists in trying to make the link between both plasma and surface properties. The studies are carried out according to a multi-scale approach with the aim of achieving a complete description of the process in order to optimize it. Generally, this work is the result of academic and/or industrial collaborations.

In the future, I wish to continue my research on issues related to thermochemical treatments (development/characterization/optimization of the nitriding process by active screen plasma, role of plasma/metal interface), to implement innovative processes introducing cold-spray deposition, to develop my thematic of research relating to metal surfaces patterning. This is in perfect agreement with the societal challenges related to energy and transport.

Finally, I hope that on reading this manuscript, young researchers will be convinced that it is essential to cultivate a collective spirit, the network being a very effective means of getting to know and making themselves known.