



**THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE
PREPAREE A L'UNIVERSITE DE BOURGOGNE**

Ecole doctorale n°553

Ecole doctorale Carnot-Pasteur

Doctorat de Physique-Chimie

Par

Houssem BOUKHALFA

Pulvérisation co-GLAD de films minces métalliques nano-structurés à base tungstène

Présentée et soutenue à Dijon, le 21 octobre 2022

Composition du Jury :

Mme BOUSQUET Angélique	Maître de Conférences, Université Clermont-Auvergne	Examinatrice
M. DOMENICHINI Bruno	Professeur des Universités, Université de Bourgogne	Examineur
M. HORWAT David	Professeur des Universités, Université de Lorraine	Président
M. MARTIN Nicolas	Professeur des Universités, Supmicrotech-ENSMM	Codirecteur de thèse
M. PAUMIER Fabien	Maître de Conférences, Université de Poitiers	Rapporteur
Mme POTIN Valérie	Maître de Conférences, Université de Bourgogne	Directrice de thèse
M. SANCHEZ Jean-Baptiste	Maître de Conférences, Université de Franche-Comté	Examineur
Mme THOMANN Anne-Lise	Directrice de Recherche CNRS, Université d'Orléans	Rapporteuse

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe interfaces du laboratoire ICB de Dijon. Il a pu être effectué grâce aux financements attribués de la part de la région Bourgogne Franche-Comté ainsi que de la Graduate School EIPHI.

Je tiens à remercier profondément mes deux directeurs de thèse Valérie Potin et Nicolas Martin pour leur encadrement tout au long de ma thèse. Ils étaient toujours derrière moi pour me soutenir ce qui m'a permis de m'améliorer scientifiquement et aussi humainement. Je remercie énormément leur présence, leur gentillesse, leurs encouragements ainsi que leur confiance en moi. Je leur serai toujours reconnaissant.

J'exprime toute ma reconnaissance à M. David Horwat d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Un grand merci aussi à M. Fabien Paumier et Mme Anne-Lise Thomann d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon travail. Je remercie également Mme Angélique Bousquet, M. Bruno Domenichini et M. Jean-Baptiste Sanchez pour leur présence en tant qu'examineurs. Je remercie tous les membres de jury pour leurs remarques ainsi que les discussions constructives.

Je remercie aussi l'Université Bourgogne Franche-Comté, l'UFR Sciences et technique de Dijon ainsi que le Directeur du laboratoire ICB qui m'ont accueilli.

Je remercie les différents ingénieurs responsables des outils de caractérisation au sein de l'ICB, Nicolas Geoffroy, Rémi Chassagnon, Frédéric Herbst et Cédric Thomas qui m'ont permis de réaliser les différentes analyses nécessaires durant ma thèse.

Je tiens à remercier également les membres de l'équipe interface du laboratoire ICB pour leur accueil chaleureux ainsi que leurs encouragements durant toute la période que j'ai passé avec eux.

Je remercie le service administratif de l'Université de Bourgogne ainsi que celui de l'université de Bourgogne-Franche-Comté pour leur aide et aussi leur gentillesse.

Je remercie les docteurs ainsi que les stagiaires que j'ai rencontrés durant toute cette période où on a passé de beaux moments ensemble.

Je remercie aussi mes amis et aussi ceux que j'ai connus à Dijon, cette ville qui restera toujours gravée dans ma mémoire après les quatre années vécues ici.

Finalement, je n'oublierai jamais de remercier ma famille, mes deux frères Hassan et Adam ainsi que mes parents qui ont toujours été derrière moi, surtout dans les périodes difficiles de ma vie et qui sans eux je ne serais jamais à la position où je suis aujourd'hui.

Introduction générale.....	6
Chapitre 1 : Etat de l'art de la codéposition GLAD en pulvérisation cathodique	12
1. Pulvérisation cathodique	12
1.1. Principe de fonctionnement.....	12
1.1.1. Création du plasma	12
1.1.2. Mécanisme de la pulvérisation cathodique.....	13
1.2. Régimes balistique et thermalisé.....	14
1.2.1. Libre parcours moyen.....	14
1.2.2. Description des régimes balistique et thermalisé.....	14
1.2.3. Degré de thermalisation.....	15
2. La technique GLAD	17
2.1. Présentation générale.....	17
2.2. Codéposition en GLAD.....	20
2.2.1. Description de la méthode	20
2.2.2. Différentes architectures	21
2.3. Structure Janus	22
2.4. Propriétés et applications des films en co-GLAD	22
2.4.1. Domaine énergétique	23
2.4.2. Domaine des capteurs	24
3. Description des systèmes étudiés	24
3.1. Matériaux utilisés	24
3.1.1. Tungstène.....	24
3.1.2. Argent	25
3.1.3. Molybdène	25
3.2. Systèmes de films étudiés.....	26
3.2.1. Les films W en GLAD.....	26
3.2.2. Le système W-Ag	26
3.2.3. Le système W-Mo.....	27
3.2.4. Le système W-W	28
4. Conclusion.....	28
5. Références	29
Chapitre 2 : Techniques et paramètres expérimentaux.....	40
1. Appareillage et conditions de dépôt des couches minces par PVD-GLAD	40
1.1. Dispositif expérimental de la technique	40

1.2.	Préparation des substrats	41
1.3.	Paramètres expérimentaux.....	42
1.4.	Détermination des vitesses de dépôt.....	45
2.	Caractérisation structurale.....	45
2.1.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	45
2.1.1.	Description du microscope	46
2.1.2.	Principe de fonctionnement	46
2.1.3.	La spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDX).....	48
2.2.	Diffraction des rayons X (DRX)	50
2.3.	Microscopie électronique en transmission (MET)	51
2.3.1.	Préparation des échantillons MET	51
2.3.2.	Description du microscope électronique en transmission.....	52
2.3.3.	Mode imagerie conventionnelle.....	54
2.3.4.	Mode microscopie électronique en haute résolution (METHR).....	55
2.3.5.	Microscopie électronique en transmission en mode balayage (STEM).....	56
2.3.6.	Analyse dispersive en énergie (EDX) liée au MET.....	56
3.	Caractérisation électrique	57
3.1.	Mesures de résistivité électrique.....	57
3.2.	Anisotropie électrique	59
4.	Conclusion.....	60
5.	Références	61
Chapitre 3 : Synthèse des articles		66
1.	Effet de la nature du second élément.....	66
2.	Effet de l'épaisseur.....	70
3.	Effet de la pression.....	72
4.	Effet de la rotation du substrat	75
5.	Références	77
Chapitre 4 : Articles produits.....		79
1.	Article 1	80
2.	Article 2.....	90
3.	Article 3.....	100
4.	Article 4	116
5.	Article 5.....	128
Conclusion et perspectives		134

Introduction générale

De nombreuses activités de recherches se focalisent sur la miniaturisation des dispositifs technologiques afin de faciliter leur utilisation et d'améliorer leurs performances. Dans ce but, la technologie des couches minces a connu et connaît de multiples évolutions. Parmi les nombreuses techniques de dépôt des films minces, le dépôt sous vide en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition)) est une des techniques les plus sollicitées. Après ajustement des paramètres de dépôt, les différentes propriétés des films minces nanostructurés peuvent être étendues et dépasser les propriétés des films minces massifs. Ce type de matériaux architecturés à l'échelle nanométrique joue un rôle clé dans le processus de développement technologique.

La construction de films minces présentant des structures originales s'est développée grâce à la technique de dépôt sous angle oblique, présentée sous le nom de GLAD (GLancing Angle Deposition) [Robbie et Brett (1997)]. Cette technique est basée sur l'inclinaison du substrat par rapport à la cible du matériau à déposer avec des angles pouvant dépasser 80°. Le contrôle de cette variation angulaire permet de créer de nouvelles architectures, la structure colonnaire ayant été l'une des premières architectures obtenues [Van Kranenburg et Lodder (1994)]. Grâce aux mouvements possibles du substrat (inclinaison par rapport à la cible et rotation autour de sa normale), d'autres architectures sont réalisables comme des structures en zigzag, spirales, etc. [Robbie *et al.* (1998) - Sit *et al.* (1999)]. Elles permettent d'étendre une ou plusieurs de leurs propriétés physiques. Mais, la structuration des films minces peut être influencée par certains paramètres qui entrent en jeu lors de la croissance de ces films comme la pression, la vitesse de dépôt, le matériau utilisé, etc. Leur maîtrise ainsi que celle des paramètres GLAD ont permis des développements pour diverses applications parmi lesquelles les capteurs de gaz et les cellules solaires [Hawkeye *et al.* (2014)].

Si les premiers films avaient été élaborés en utilisant une seule cible, une nouvelle approche consiste à déposer des films GLAD avec deux cibles au lieu d'une seule [Zhou *et al.* (2008)]. Cette approche, nommée co-GLAD, est celle utilisée tout au long de cette thèse. La technique co-GLAD permet de multiplier les possibilités de nanostructuration grâce à la présence de deux éléments pouvant être déposés simultanément ou séquentiellement. En particulier, la construction d'une structure Janus peut être envisagée avec des colonnes formées de deux éléments séparés dans une même colonne. En outre, la présence de deux éléments peut influencer les différentes propriétés des films en les rendant plus performants. Ceci ouvre la voie à l'amélioration du rendement des applications déjà existantes ou même à de nouvelles applications.

Cette thèse a pour motivation d'élaborer des films en co-GLAD en combinant différents éléments et en jouant sur plusieurs paramètres de synthèse afin de relier les différentes propriétés structurales et électriques de ces films. Pour cela, trois systèmes différents ont été préparés. Le tungstène est l'élément principal qui forme les trois systèmes avec un changement du matériau de la seconde cible à base d'argent, de molybdène ou de tungstène. Ces films sont élaborés sous des conditions identiques comme l'intensité du courant des deux cibles (fixe pour la première cible W et variable pour la seconde : Ag, Mo ou W), le gaz argon dans l'enceinte et l'angle d'inclinaison appliqué aux deux cibles. Cependant, certains paramètres influencent

les propriétés de ces films comme la variation du courant appliqué à la seconde cible, la pression de travail, l'épaisseur ou la rotation éventuelle du substrat. La subdivision de ce travail permet de mieux étudier les comportements structuraux et électriques de ces films et de déterminer l'influence de chaque paramètre. Ce mémoire se divise en quatre parties bien définies.

Le premier chapitre est consacré à la description des principes généraux de la croissance des couches minces en utilisant la pulvérisation cathodique combinée avec la technique GLAD. Ensuite, l'apport d'une seconde cible est décrit avec la technique co-GLAD complétée par une évocation des différentes propriétés et applications de ces films. Enfin, ce chapitre se termine par une présentation des différents systèmes étudiés durant cette thèse.

Le deuxième chapitre débute par la description du dispositif expérimental de la technique d'élaboration co-GLAD avec ses différentes conditions opératoires. Ensuite, les différentes techniques de caractérisation structurale et électrique sont décrites.

Puisque cette thèse est basée sur la présentation des résultats sous forme d'articles scientifiques, le troisième chapitre correspond à une synthèse des principaux résultats obtenus. Pour cela, il se décline en quatre sous-parties selon les paramètres choisis. Ainsi, la première partie est consacrée à l'étude du caractère d'immiscibilité entre les films W-Ag et W-Mo. La deuxième est focalisée sur l'effet de l'épaisseur pour les films W-Mo. La troisième partie concerne la variation de la pression de travail et relie le comportement des différentes propriétés des films W-Mo et W-W aux régimes balistique ou thermalisé. Enfin, la dernière partie présente une analyse des films W-Mo après rotation du substrat.

Le dernier chapitre de cette thèse regroupe les différents articles rédigés pour les trois systèmes étudiés. Il est composé de cinq articles listés ci-dessous :

1. **Article 1** : Microstructural analysis and electrical behaviours of co-sputtered W–Ag thin films with a tilted columnar architecture, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 54 (2021) 255304-9.
2. **Article 2** : Structural and electrical properties of nanocolumnar W-Mo thin films with a Janus-like structure, *Surf. Coat. Technol.* 448 (2022) 128928-10.
3. **Article 3** : Ballistic and thermalized regimes to tune structure and conducting properties of W-Mo thin films, *Vacuum* 204 (2022) 111347-10.
4. **Article 4** : Oblique angle co-deposition of nanocolumnar tungsten thin films with two W sources: Effect of pressure and target current, *Mater. Chem. Phys.* 281 (2022) 125864-11.
5. **Article 5** : Checkerboard-like structure in columnar W-Mo thin films, *Funct. Mater. Lett.* 6 (2022) 2251043-5.

Références

- [Hawkeye *et al.* (2014)] M.M. Hawkeye, M.T. Taschuk, M.J. Brett, Glancing angle deposition of thin films: Engineering the nanoscale, John Wiley and Sons, Ltd, Chichester, UK (2014)
- [Robbie et Brett (1997)] K. Robbie, M.J. Brett, Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997) 1460-1465
<https://doi.org/10.1116/1.580562>
- [Robbie *et al.* (1998)] K. Robbie, J.C. Sit, M.J. Brett, Advanced techniques for glancing angle deposition, *J. Vac. Sci. Technol. B* 16 (1998) 1115-1122
<https://doi.org/10.1116/1.590019>
- [Sit *et al.* (1999)] J.C. Sit, D. Vick, K. Robbie, M.J. Brett, Thin film microstructure control using glancing angle deposition by sputtering, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 1197-1199
<https://doi.org/10.1557/JMR.1999.0162>
- [Van Kranenburg et Lodder (1994)] H. Van Kranenburg, C. Lodder, Tailoring growth and local composition by oblique-incidence deposition: A review and new experimental data, *Mater. Sci. Eng.: R: Rep.* 11 (1994) 295-354
[https://doi.org/10.1016/0927-796X\(94\)90021-3](https://doi.org/10.1016/0927-796X(94)90021-3)
- [Zhou *et al.* (2008)] C.M. Zhou, H.F. Li, D. Gall, Multi-component nanostructure design by atomic shadowing, *Thin Solid Films* 517 (2008) 1214-1218
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.05.049>

Chapitre 1 : Etat de l'art de la codéposition GLAD en pulvérisation cathodique

Chapitre 1 : Etat de l'art de la codéposition GLAD en pulvérisation cathodique	12
1. Pulvérisation cathodique	12
1.1. Principe de fonctionnement.....	12
1.1.1. Création du plasma	12
1.1.2. Mécanisme de la pulvérisation cathodique.....	13
1.2. Régimes balistique et thermalisé.....	14
1.2.1. Libre parcours moyen.....	14
1.2.2. Description des régimes balistique et thermalisé.....	14
1.2.3. Degré de thermalisation.....	15
2. La technique GLAD	17
2.1. Présentation générale.....	17
2.2. Codéposition en GLAD.....	20
2.2.1. Description de la méthode	20
2.2.2. Différentes architectures.....	21
2.3. Structure Janus	22
2.4. Propriétés et applications des films en co-GLAD	22
2.4.1. Domaine énergétique	23
2.4.2. Domaine des capteurs	24
3. Description des systèmes étudiés	24
3.1. Matériaux utilisés	24
3.1.1. Tungstène.....	24
3.1.2. Argent	25
3.1.3. Molybdène	25
3.2. Systèmes de films étudiés.....	26
3.2.1. Les films W en GLAD.....	26
3.2.2. Le système W-Ag.....	26
3.2.3. Le système W-Mo.....	27
3.2.4. Le système W-W	28
4. Conclusion.....	28
5. Références	29

Chapitre 1 : Etat de l'art de la codéposition GLAD en pulvérisation cathodique

Ce chapitre est consacré à la description du principe d'élaboration des couches minces utilisé durant cette thèse : la technique co-GLAD (GLancing Angle Deposition). La première partie de ce chapitre est dédiée à la présentation de la pulvérisation cathodique et de son principe de fonctionnement. Les régimes balistique et thermalisé sont ensuite présentés et la notion de degré de thermalisation introduite. Dans la deuxième partie, la technique GLAD est exposée avec une description générale puis plus détaillée de la technique co-GLAD caractérisée par l'utilisation de deux cibles. Les différentes propriétés et applications de ces films sont présentées, de même que les différentes architectures qui peuvent être obtenues, l'accent étant mis sur la structure Janus. La dernière partie est consacrée à la présentation des différents matériaux utilisés durant cette thèse et des différents systèmes étudiés en co-GLAD.

1. Pulvérisation cathodique

1.1. Principe de fonctionnement

Cette thèse est basée sur l'élaboration de couches minces par pulvérisation cathodique magnétron. Parmi les multiples méthodes permettant de déposer une couche mince sur un substrat, cette technique de dépôt en phase vapeur (PVD) consiste à bombarder un matériau (cible métallique) jusqu'à éjection des atomes pour les condenser sur un substrat. Ce dépôt est réalisé sous vide, ce qui favorise la création d'un plasma dans l'enceinte, la phase gazeuse pouvant être inerte (argon dans notre cas) ou réactive (oxygène, azote ...).

1.1.1. Création du plasma

Dans l'enceinte de travail où sont réalisées les couches minces, un vide secondaire est créé avec des valeurs de pression comprises entre 10^{-4} et 10^{-5} Pa. Un gaz inerte (argon) est introduit à l'intérieur de l'enceinte jusqu'à obtenir une pression comprise entre 10^{-1} et 10 Pa. Un courant continu circule entre deux électrodes (matériau cible et substrat). Ce courant entraîne la création d'une différence de potentiel entre la cible et le substrat. Le gaz argon est alors ionisé afin de créer un plasma entre la cible et le substrat. Le plasma aussi nommé « le quatrième état de la matière » est un gaz faiblement ionisé qui est constitué d'un ensemble d'électrons, d'ions et d'espèces atomiques et moléculaires neutres [Ohring (1991)]. Il s'agit d'un plasma froid qui est généralement le plus utilisé lors des dépôts sous vide. Il est caractérisé par une énergie des électrons supérieure à celle des ions. Toutefois, l'énergie de ces ions dépend de plusieurs paramètres : pression, distance substrat-cible, courant de la cible... [Latham (1995) – Cuttone *et al.* (1997)]. Dans le cas d'une pression très faible (de l'ordre de 1 Pa) ou d'une distance entre le substrat et la cible très petite (quelques cm), les électrons secondaires peuvent arriver jusqu'au substrat sans provoquer un nombre suffisant de collisions avec les atomes afin de transformer le gaz en plasma. A l'inverse, si la pression est très élevée, les électrons subissent de nombreuses collisions, ce qui les ralentit et rend leurs énergies insuffisantes pour ioniser le gaz. En outre, si la distance entre la cible et le substrat est très grande (plusieurs dizaines de cm), une petite proportion d'ions atteint la cible pour créer des électrons secondaires. Les

variations d'énergie et de moment cinétique de ces ions peuvent modifier la structure cristalline des films déposés ainsi que leurs propriétés intrinsèques comme la dureté et la densité [Glew *et al.* (1999)].

1.1.2. Mécanisme de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique se base sur le principe de l'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau (cible). Différents types de matériaux peuvent être déposés avec cette technique comme des métaux, des oxydes, des alliages, des conducteurs ou des isolants. La pulvérisation cathodique repose sur le principe de création d'un gaz ionisé (le plasma) en appliquant une différence de potentiel entre le substrat (anode) et la cible (cathode). Les ions positifs Ar^+ présents dans le plasma sont attirés par la cible. Comme ces ions sont des particules énergétiques, ils bombardent la surface de la cible jusqu'à arracher des atomes de ce matériau. Ces derniers sont éjectés dans toutes les directions dans l'enceinte puis sont condensés à la surface du substrat. La qualité des films obtenus peut être influencée par les différents paramètres employés lors de la pulvérisation cathodique comme la pression et l'énergie des ions dans le plasma qui dépend du courant appliqué sur la cible [Pethe *et al.* (2012) – Chelvanathan *et al.* (2017)].

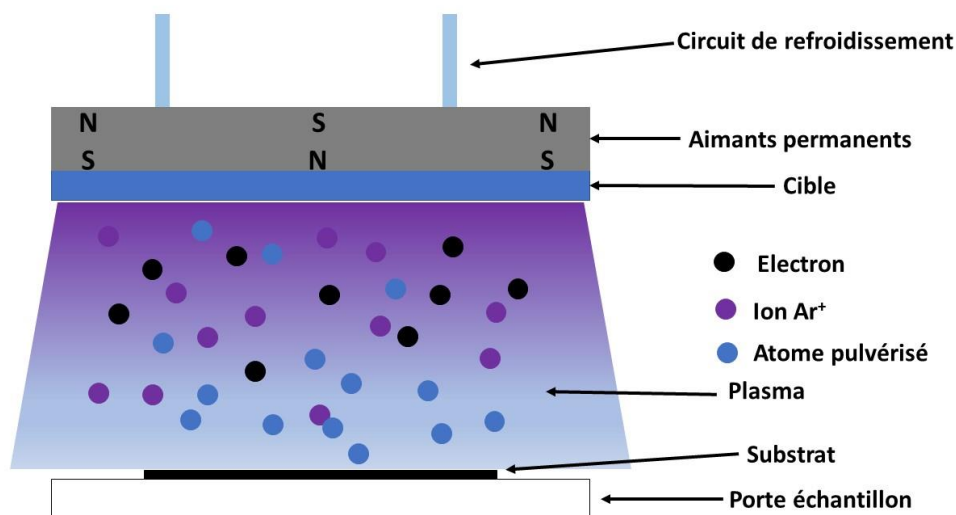


Figure 1.1 : Représentation schématique de la pulvérisation cathodique à effet magnétron.

Le bâti de pulvérisation cathodique utilisé durant cette thèse est équipé d'un dispositif à effet magnétron comme le montre la figure 1.1. Le dispositif magnétron est basé sur la présence de deux aimants de polarité inverse qui génèrent un champ magnétique en plus du champ électrique déjà existant. La présence de ces aimants entraîne la création de lignes de champ qui peuvent piéger et confiner les électrons secondaires au voisinage de la cible. La force de Lorentz induite du champ magnétique modifie la trajectoire des électrons qui se déplacent selon une trajectoire hélicoïdale autour des lignes de champ. Cette modification de trajectoire rend la distance parcourue par ces électrons plus importante ce qui améliore l'efficacité d'ionisation. Avec le dispositif magnétron, le taux d'ionisation augmente au voisinage de la cible, ce qui

accroît la densité ionique et permet de stabiliser la décharge à des pressions plus faibles que celles atteintes avec la pulvérisation cathodique standard. Cette densité ionique plus importante augmente la quantité de matière éjectée par la cible dans l'enceinte et donc la vitesse de dépôt. Mais cette densité ionique présente une distribution angulaire avec des valeurs importantes au centre et qui varie en fonction de la distance entre la cible et le substrat ainsi que de l'angle d'inclinaison par rapport à la normale de la cible.

1.2. Régimes balistique et thermalisé

1.2.1. Libre parcours moyen

Dans un gaz, les particules peuvent subir plusieurs collisions, ce qui peut impacter la trajectoire de la particule entraînant un déplacement plus aléatoire entre la cible et le substrat. La distance qui sépare deux collisions successives est appelée libre parcours moyen λ . Il tient compte du nombre de particules qui existent dans un volume bien déterminé (et donc de la pression) et aussi de la taille des particules. Il est calculé sous la forme suivante :

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \quad (1.1)$$

- λ est le libre parcours moyen (m),
- k_B la constante de Boltzmann $1,38 \cdot 10^{-23}$ (J.K⁻¹),
- T la température absolue (K),
- p la pression (Pa),
- d le diamètre des particules (m).

D'après l'équation (1.1), le libre parcours moyen λ dépend fortement de la pression de travail appliquée dans l'enceinte, de façon inversement proportionnelle. Plus la pression augmente, plus le nombre de particules présentes dans l'enceinte s'accroît. Ceci entraîne plus de collisions entre les particules et influence le libre parcours moyen λ qui diminue. Le nombre de collisions n entre particules peut être facilement calculé en connaissant la distance qui sépare la cible et le substrat et en utilisant la formule suivante :

$$n = \frac{d_{\text{cible-substrat}}}{\lambda} \quad (1.2)$$

- n est le nombre de collisions,
- $d_{\text{cible-substrat}}$ la distance entre la cible et le substrat (cm),
- λ le libre parcours moyen (cm).

1.2.2. Description des régimes balistique et thermalisé

Le transport des particules de la cible vers le substrat a été longuement discuté dans la littérature [Meyer *et al.* (1981) – Nakano et Baba (1998)]. Il dépend fortement des paramètres expérimentaux et plus spécialement de la pression à l'intérieur de l'enceinte (ce qui détermine le libre parcours moyen) et de la distance qui sépare la cible et le substrat. Ceci permet de déterminer le nombre de collisions subies par les particules qui peuvent influencer leur direction et leur énergie. Les particules qui ne subissent pas ou très peu de collisions sont considérées

comme des particules balistiques avec leur direction et leur énergie conservées. L'ensemble de ces particules forme le régime balistique (Figure 1.2). Si le nombre de collisions devient très élevé, les particules sont considérées comme des particules thermalisées avec un mouvement aléatoire et une perte de leur énergie cinétique qui tend vers une valeur voisine de $k_B T$ (*i. e.* $\ll 1$ eV). L'ensemble de ces particules forment le régime thermalisé (Figure 1.2). Il existe aussi un régime intermédiaire entre ces deux régimes qui peut rassembler les deux types de particules balistiques et thermalisées. La classification de ces régimes est possible à partir du calcul du degré de thermalisation.

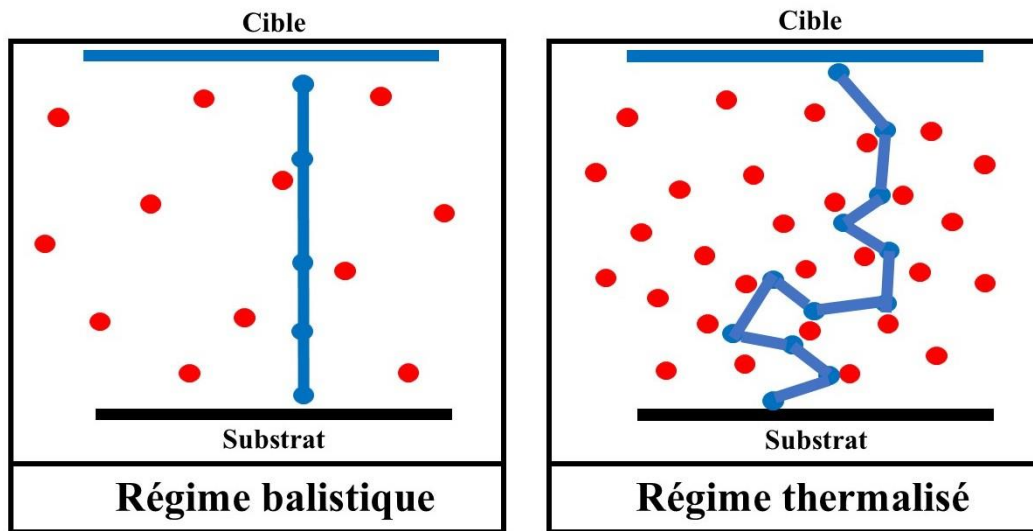


Figure 1.2 : Schéma descriptif des régimes balistique et thermalisé.

1.2.3. Degré de thermalisation

Le degré de thermalisation Ξ est une grandeur sans dimension qui présente physiquement le rapport entre le nombre de collisions subies par les particules dans les conditions d'élaboration et le nombre de collisions nécessaires pour la thermalisation des particules [Garcia-Martin *et al.* (2010)]. Cependant, le degré de thermalisation peut être présenté sous différentes formes. La plus utilisée pour le décrire est la relation qui dépend de la pression de pulvérisation p (Pa) et de la distance qui sépare la cible et le substrat L (m) [Alvarez *et al.* (2014)]. Elle s'écrit sous la forme suivante :

$$\Xi = C \times p \times L \quad \text{avec} \quad C = \frac{\sigma_g}{k_B T_g \nu} \quad (1.3)$$

- C est la constante du degré de thermalisation ($\text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$),
- σ_g la section efficace géométrique d'une collision élastique entre l'atome pulvérisé et l'atome du gaz inerte dans l'enceinte (m^2),
- T_g la température du gaz (K),
- ν le nombre de collisions nécessaires pour la thermalisation de l'atome pulvérisé,
- k_B la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$).

Cette constante C dépend de la nature de l'atome considéré. Chaque atome présente une valeur adéquate du nombre de collisions nécessaires pour la thermalisation, nombre qui dépend aussi de la nature des atomes du gaz inerte utilisé lors de la pulvérisation [Westwood (1978)]. D'après l'équation (1.3), une augmentation de la pression de pulvérisation et/ou de la distance entre la cible et le substrat engendre une augmentation du degré de thermalisation et inversement. Le calcul du degré de thermalisation permet de connaître le régime des particules sous les conditions d'élaboration utilisées. Pour les faibles valeurs de Ξ (<1), le nombre de collisions moyen est plus faible que le nombre de collisions nécessaires pour la thermalisation des particules pulvérisées. Ces particules forment alors un régime balistique. Lorsque la valeur de Ξ est supérieure à 1, le nombre moyen de collisions subies est supérieur au nombre de collisions nécessaires pour la thermalisation et le régime thermalisé est atteint.

Cet effet a été expliqué par Keller et Simmons [Keller et Simmons (1979)] avec la formule de Keller-Simmons (K-S) qui met en relation le flux des particules balistiques avec le degré de thermalisation, soit :

$$\phi_B = \phi_0 \times \frac{1-e^{-\Xi}}{\Xi} \quad (1.4)$$

ϕ_0 représente le flux des particules éjectées de la cible (u. a.).

Avec l'augmentation du degré de thermalisation, le flux de particules balistiques diminue contrairement à celui des particules thermalisées. Ceci exerce une influence sur la vitesse de dépôt des films dans les deux régimes. Les particules thermalisées présentent une énergie plus faible et donc une vitesse plus petite, comparées à celles des particules balistiques. Ceci entraîne une diminution de la vitesse de dépôt avec le degré de thermalisation et donc avec l'augmentation de la pression. Cette dépendance a été vérifiée pour différents éléments comme Al, Si, V, W et Ge [Drusedau *et al.* (1998) – Drusedau (2002) – Drusedau (2003) – Sheikin (2015)]. Toutefois, lorsqu'un angle oblique entre en jeu lors de la pulvérisation [Alvarez *et al.* (2014)], le flux des particules balistiques varie selon l'angle d'inclinaison α du substrat par rapport à la cible. Ceci entraîne une modification de l'équation du flux des particules balistiques sous la forme suivante :

$$\phi_B = \phi_0 \times e^{-\Xi} \times \cos(\alpha) \quad (1.5)$$

Cette équation (1.5) illustre bien l'effet de l'angle d'inclinaison sur le flux des particules balistiques qui diminue quand l'angle α augmente. Le flux des particules thermalisées n'est quant à lui pas modifié avec la variation de l'angle α car leur direction reste aléatoire dans le plasma lors du dépôt. Alvarez *et al.* [Alvarez *et al.* (2013)] ont aussi étudié l'effet de la variation de l'angle α sur le degré de thermalisation ; celui-ci augmente avec l'angle α . Ceci indique que la différence de vitesse de dépôt observée en pulvérisation conventionnelle (sans angle oblique) entre les flux balistique et thermalisé est minorée avec l'augmentation de l'angle α . Depuis une dizaine d'années, plusieurs études se sont focalisées sur l'influence de l'incidence oblique sur le flux de particules déposées [Palmero *et al.* (2007) - Garcia-Martin *et al.* (2010) - Alvarez *et al.* (2014) – Pedrosa *et al.* (2018)]. Cette technique d'élaboration avec un angle oblique est la technique GLAD utilisée durant cette thèse.

2. La technique GLAD

2.1. Présentation générale

La plupart des études dédiées aux couches minces ont été réalisées sur des échantillons élaborés sous incidence normale. Certains travaux [Tait *et al.* (1993)] ont étudié l'influence de l'angle d'incidence du flux des particules sur les différentes propriétés des films et principalement leur morphologie. Ce n'est qu'en 1997 que Robbie et Brett [Robbie et Brett (1997)] ont introduit dans leurs travaux le terme GLAD (GLancing Angle Deposition) qui décrit une incidence oblique du flux de particules sur un substrat pouvant être fixe ou mobile. Cette technique est basée sur la manipulation de la position du substrat. Ce dernier est caractérisé par deux degrés de liberté dans le dispositif GLAD. Le premier est l'angle α qui est défini comme l'angle entre la normale de la cible et celle du substrat, et pouvant varier entre 0 et $+90^\circ$. Le second degré de liberté du substrat est l'angle ϕ qui présente son angle de rotation autour de sa normale (Figure 1.3). Cet angle varie de 0 à 360° et sa vitesse de rotation peut être modifiée et contrôlée. Cet angle azimutal ne modifie pas la localisation du substrat dans l'enceinte mais il peut contrôler l'aspect tridimensionnel des films élaborés.

Lors des premiers instants de la croissance en mode GLAD, les atomes s'agglomèrent en germes sous forme d'îlots à la surface du substrat. Ce type de croissance par îlots (modèle Volmer-Weber) [Yu et Thompson (2014)] est le plus obtenu lors d'un dépôt en incidence oblique. Il est basé sur le principe de déplacement des atomes sur le substrat jusqu'à ce qu'ils atteignent d'autres atomes ou groupement d'atomes. Ces îlots vont croître dans toutes les directions. Si la croissance horizontale n'est plus possible, une croissance verticale est alors favorisée et la formation de colonnes est obtenue. Suite à l'application de l'angle oblique α , l'arrivée du flux de particules donne naissance à des îlots qui grossissent en colonnes inclinées. L'inclinaison des colonnes est définie par un angle β qui représente l'angle entre la normale du substrat et la direction de la colonne. Cette inclinaison, en direction du flux de particules, produit des zones ombragées que la matière ne peut plus atteindre. En conséquence, la croissance de certaines colonnes est favorisée aux dépens d'autres colonnes voisines qui cessent de croître. Cet effet d'ombrage permettant de créer des films colonnaires et poreux (Figure 1.3) est favorisé par l'angle d'incidence α du flux.

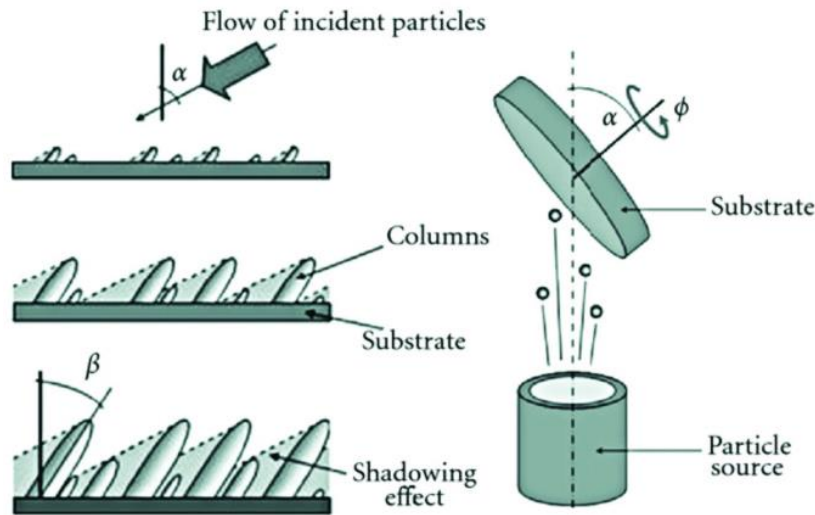


Figure 1.3 : Phénomène d’ombrage et inclinaison des colonnes (angle β) en utilisant la technique GLAD (angle d’incidence α) [Takadoum (2008)].

L’effet d’ombrage, l’énergie de surface et la distribution angulaire du flux de particules peuvent influencer l’angle d’inclinaison β des colonnes. Plusieurs modèles mathématiques ont été proposés pour établir des relations prédictives entre les angles α et β . La relation la plus ancienne et la plus simple (dite « règle des tangentes ») a été proposée par Nieuwenhuizen et Haanstra [Nieuwenhuizen et Haanstra (1966)] avec :

$$\tan \beta = \frac{1}{2} \tan \alpha \quad (1.6)$$

Cette relation (1.6) est valable uniquement pour des angles α inférieurs à 40-50° [Besnard (2010)]. A partir de cette relation, d’autres modèles ont été proposés afin d’obtenir une meilleure estimation de la valeur de l’angle β . Tait *et al.* [Tait *et al.* (1993)] ont proposé une relation plus pertinente à partir d’une considération géométrique bidimensionnelle, soit :

$$\beta = \alpha - \arcsin\left(\frac{1 - \cos(\alpha)}{2}\right) \quad (1.7)$$

Cette équation (1.7) est purement géométrique et s’applique pour le régime balistique où peu de collisions affectent la direction prédite des particules. En fait, plusieurs facteurs peuvent influencer l’angle β tels que la pression, la vitesse de dépôt, la nature du matériau, le nombre de matériaux utilisés, la température du substrat, etc. [Fujiwara (1988)], ce qui explique les désaccords entre les relations théoriques proposées. Il est donc difficile de prédire une valeur précise pour l’angle β à cause du nombre de paramètres à considérer.

La puissance de la technique GLAD par rapport aux autres techniques est sa capacité et sa flexibilité à créer des films présentant différentes architectures, tout en étant reproductibles en morphologie. Ceci permet d’aboutir à des nouvelles propriétés physiques permettant de créer plusieurs dispositifs technologiques basés sur ces conceptions originales de films minces.

Avec les deux degrés de liberté possibles dans le dispositif GLAD (angles α et ϕ), la modification de ces degrés, simultanément ou non, permet de créer différentes structures architecturées telles que présentées dans la figure 1.4.

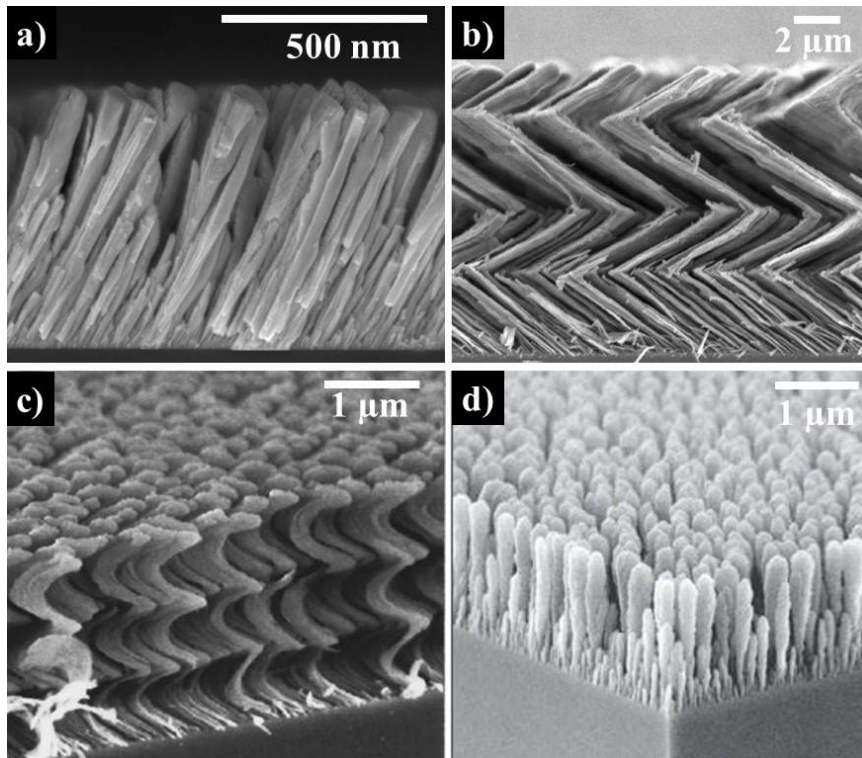


Figure 1.4 : Différentes architectures de films minces en GLAD observées par microscopie électronique à balayage : a) colonnes inclinées, b) colonnes en zigzag [Harris *et al.* (2002)], c) hélices [Robbie et Brett (1997)], d) colonnes verticales [Hawkeye *et al.* (2014)].

La figure 1.4 décrit quelques-unes des structures qui peuvent être produites grâce à la flexibilité de la technique GLAD. Les colonnes inclinées sont obtenues en orientant le substrat avec un angle fixe α sans rotation du substrat autour de sa normale (Figure 1.4a). La structure zigzag est une structure bidimensionnelle (2D) (Figure 1.4b). Sa construction peut être réalisée en appliquant un angle α donné suivi de rotations de 180° du substrat autour de sa normale selon l'angle ϕ . Cette structure zigzag peut être produite d'une manière périodique (durée de dépôt similaire avant chaque rotation) ou non périodique (la durée de dépôt varie entre chaque rotation). Des conditions d'élaboration identiques sont appliquées afin d'obtenir une structure hélicoïdale en 3D (Figure 1.4c), la rotation de l'angle ϕ étant continue tout au long du dépôt avec une vitesse constante. La figure 1.4d présente une structure colonnaire avec des colonnes verticales. Elles sont générées dans les mêmes conditions que la structure hélicoïdale avec une vitesse de rotation suffisamment élevée du substrat suivant l'angle ϕ .

D'autres structures peuvent être conçues avec la technique GLAD en jouant sur les deux angles α et ϕ . Plusieurs études ont été réalisées sur les architectures possibles qui peuvent être fabriquées en nombre illimité et dépendent fortement des paramètres appliqués. Parmi ces structures, on peut citer la structure spirale carrée [Summers *et al.* (2009)] et la structure en

demi-lune [Kesapragada et Gall (2006)]. Il est aussi possible d'associer deux types de structures dans un même film afin de former une nouvelle structure combinée [Zhao *et al.* (2003)].

2.2. Codéposition en GLAD

2.2.1. Description de la méthode

Après la découverte de la technique GLAD, les premières études ont été effectuées en déposant seulement un élément. Cette technique a connu un nouvel essor quand il a été proposé de déposer plusieurs éléments simultanément. Ceci permet de multiplier la capacité de nanostructuration en jouant sur la composition des architectures [He et Zhao (2011)].

La codéposition GLAD des films conserve le même principe de fonctionnement que la technique GLAD avec l'introduction d'une seconde cible, elle aussi inclinée par rapport au substrat. Dans ce cas, on considère deux angles α différents, avec α_1 l'angle entre la normale de la première cible et celle du substrat et α_2 l'angle entre la normale de la seconde cible et celle du substrat (Figure 1.5).

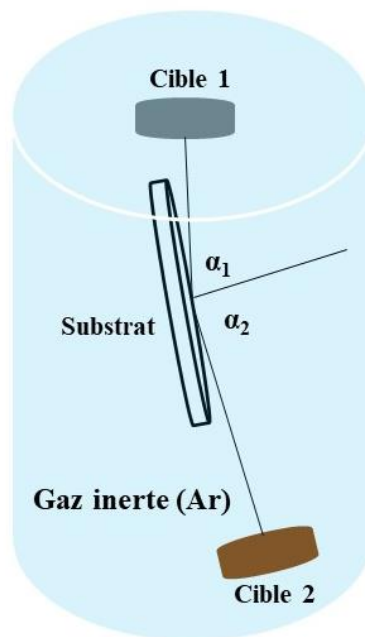


Figure 1.5 : Dispositif de la technique co-GLAD en présence de deux cibles avec deux angles d'incidence α_1 et α_2 différents.

En première approximation, la croissance des films en co-GLAD débute par le même mécanisme que le dépôt avec une seule cible. Le rendement de pulvérisation, la vitesse de dépôt et la nature des cibles (entre autres) exercent une influence sur la morphologie des films et plus particulièrement sur l'angle d'inclinaison des colonnes. Pour ces films minces déposés en co-GLAD, les relations qui prédisent la valeur de l'angle β deviennent invalides.

Avec ce dispositif, plusieurs systèmes de films minces ont été produits avec différents matériaux comme Co-Ag [van Kranenburg et Lodder (1994)], Co-Cu [Kar *et al.* (2007)], Si-Pt

et Si-Ag [He *et al.* (2007)], Si-Cu [He *et al.* (2012)], [Kariuki *et al.* (2013)], W-Cu [El Beainou *et al.* (2017)], Ti-Ag [Pedrosa *et al.* (2018)], BiO₃-W [Zhang *et al.* (2019)], Pt-Ni Al-Nb [Mardare *et al.* (2020)] et (Mo, Hf)-N [Hsu et Wu (2022)]. Ceci illustre clairement la flexibilité apportée par la codéposition GLAD qui peut être utilisée soit en pulvérisation cathodique, soit par évaporation.

2.2.2. Différentes architectures

Les différentes architectures obtenues avec une seule cible sont aussi réalisables avec deux éléments. La présence d'une seconde cible induit une autre catégorie de flexibilité qui est l'angle qui sépare chaque cible du substrat. Les films peuvent présenter des architectures variées en fonction des angles α qui peuvent être égaux ($\alpha_1 = \alpha_2$), ou différents ($\alpha_1 \neq \alpha_2$) [He et Zhao (2011)]. La nature des deux matériaux déposés et leur éventuelle miscibilité peuvent influencer la fabrication des films minces afin d'obtenir des bi-colonnes ou des colonnes dopées avec des particules d'un autre élément [He *et al.* (2008) – He *et al.* (2010)]. Zhou *et al.* [Zhou *et al.* (2008)] ont conçu différentes architectures, à partir de deux matériaux différents (Si-Ta), obtenues par co-GLAD avec une déposition simultanée ou non (Figure 1.6).

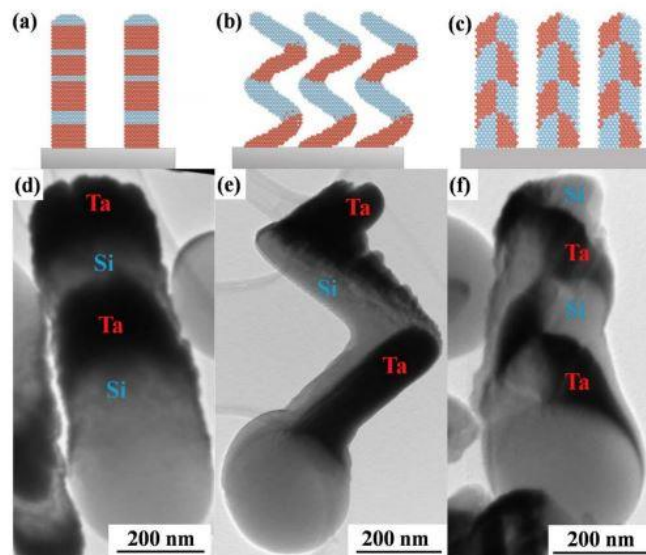


Figure 1.6 : Présentation schématique des colonnes : a) avec un empilement vertical de matériaux, b) en zigzag, c) en structure damier, d-f) observations par microscopie électronique en transmission des films Si-Ta correspondant aux schémas (a-c) [Zhou *et al.* (2008)].

Cette figure 1.6 confirme qu'il est possible de reproduire les géométries déjà obtenues avec une seule source, mais aussi de créer de nouvelles architectures en introduisant une seconde source. Les figures 1.6(a, d) présentent des colonnes composées de plusieurs couches horizontales produites avec un dépôt alterné et successif à partir des deux cibles, le substrat subissant une rotation continue. Une structure zigzag alternée en composition peut aussi être créée (Figures 1.6(b, e)) en appliquant un angle α élevé ($> 70^\circ$), un dépôt séquentiel et sans rotation du substrat. Une autre structure accessible seulement en utilisant deux cibles est la structure en damier (Figures 1.6(c, f)). Cette structure est obtenue avec un dépôt simultané des

deux éléments, en appliquant un angle α rasant ($> 80^\circ$) et une rotation ponctuelle et régulière du substrat d'un angle $\phi = 180^\circ$, à condition toutefois que les flux de particules soient équivalents. Il est aussi possible avec la technique co-GLAD de produire des colonnes formées de deux matériaux séparés l'un de l'autre par une interface nette. Ce type de structure est appelé « structure Janus ».

2.3. Structure Janus

Les structures Janus sont des objets micro- ou nanométriques qui sont non centrosymétriques. Le terme a été vulgarisé par de Gennes (prix Nobel en 1991) [de Gennes (1992)]. Cette appellation est inspirée de la mythologie romaine où Janus représente le Dieu à deux visages placés dos à dos [Perro *et al.* (2005)]. Durant ces dernières années, elles ont été beaucoup étudiées à cause de leurs propriétés et caractéristiques uniques dans les domaines optique, magnétique et électrique [Pang *et al.* (2014)]. Elles ont été utilisées dans divers dispositifs tels que les stabilisateurs interfaciaux, les biocapteurs, les nanomoteurs, etc. [Walter et Muller (2008) – Pang *et al.* (2014) - Ye *et al.* (2019)]. Cette structure peut être construite en utilisant des combinaisons de différents matériaux de même nature comme des polymères ou des matériaux inorganiques, ou un couplage entre des matériaux polymère et inorganique.

Différentes architectures peuvent être obtenues avec des particules Janus sphériques constituées par un assemblage de deux hémisphères formés de deux matériaux différents, des structures Janus en disque avec deux demi-disques de natures différentes assemblés ou encore des colonnes Janus avec un assemblage de deux matériaux séparés dans une même colonne. Ce type de structure Janus présent dans une colonne a été obtenu par Zhou *et al.* [Zhou *et al.* (2008)] (Figures 1.6(c, f)) en appliquant la technique co-GLAD aux matériaux Si et Ta, déposés sur des billes de silice. Dans cette thèse, on s'intéresse aux structures Janus inorganiques, à base de deux métaux et déposées sur un substrat de silicium.

2.4. Propriétés et applications des films en co-GLAD

Généralement, les films GLAD possèdent des propriétés physiques étendues selon la configuration utilisée de la technique GLAD. Ces films présentent donc des caractéristiques différentes de celles obtenues avec un dépôt conventionnel. Ils sont caractérisés par des géométries particulières qui peuvent influencer les différentes propriétés physiques comme les propriétés mécaniques [Mohanty *et al.* (2014)], électriques [Song *et al.* (2013)], thermiques [Harris *et al.* (1998)], optiques [Mansour *et al.* (2010) – Maudet *et al.* (2020)], etc. L'introduction d'une seconde cible peut aussi influencer sur les propriétés des films minces en modifiant les caractéristiques du premier matériau. Le développement des films en co-GLAD se poursuit depuis une dizaine d'années [Zhou *et al.* (2008)]. Mais le nombre de publications décrivant les possibles applications est encore faible. Toutefois, les recherches se développent sur ces films caractérisés par leurs propriétés uniques et qui peuvent combiner deux (voire plusieurs autres) éléments.

2.4.1. Domaine énergétique

La technique co-GLAD est un outil excellent pour la fabrication de nanomatériaux utilisés pour des applications dans le domaine énergétique. Cette technique permet de diminuer la densité des films élaborés et de créer des structures colonnaires séparées entre elles, ce qui augmente la surface spécifique en contact avec l'atmosphère. La porosité plus importante de ces films permet d'améliorer le rendement énergétique des films comme montré dans le cas de cellules solaires sensibilisées par les colorants à base de films de dioxyde de titane produits avec la technique GLAD [Wong *et al.* (2010)].

Une des applications qui utilise la technique co-GLAD concerne les électrodes (principalement les anodes) des batteries Li-ion. Les performances de transport du système électrode-électrolyte sont améliorées, ce qui permet d'optimiser les caractéristiques des batteries. Les matériaux nanostructurés par co-GLAD utilisés pour les électrodes de batterie Li-ion présentent plusieurs avantages comme l'augmentation du flux des ions lithium due à la formation d'interfaces de grande surface, une amélioration des caractéristiques de transport des ions lithium et une meilleure stabilité des électrodes durant la procédure d'intercalation-désintercalation. En utilisant la technique co-GLAD, des électrodes nanostructurées ont été élaborées à base de films Si-Cu [Au *et al.* (2011) – He *et al.* (2012)], Si-Al [Chen *et al.* (2008)] et Si-Ge [Abel *et al.* (2013)]. Ces travaux ont montré une amélioration des propriétés de ce système de batterie par rapport à celles des films déposés en mode normal ou sans l'addition d'un second élément.

D'autres types d'applications peuvent exister comme les cellules solaires qui sont depuis plusieurs années une source d'énergie renouvelable particulièrement intéressante. L'un des matériaux les plus connus pour les cellules photovoltaïques est le Cu(In,Ga)Se_2 nommé CIGS [Posada *et al.* (2014)]. Ce type de matériau est étudié pour son faible coût de production et sa grande efficacité pour les applications photovoltaïques grâce à sa bande interdite ajustable (1,04 ~ 1,68 eV), son coefficient d'absorption élevé (supérieur à 10^5 cm^{-1}), sa bonne tolérance aux défauts et impuretés ainsi que son rendement de conversion élevé (20% d'efficacité en laboratoire) [Repins *et al.* (2008)]. Ce type de film est fabriqué par co-évaporation mais il nécessite une procédure supplémentaire de sélénisation pour une production industrielle des cellules photovoltaïques. En revanche, la copulvérisation cathodique permet de développer des films minces CIGS sans processus de sélénisation supplémentaire. La suppression de cette procédure complexe impliquant plusieurs précurseurs chimiques rend ces films plus simples à fabriquer, moins coûteux et particulièrement prometteurs pour une production à grande échelle des cellules solaires [Jheng *et al.* (2012)]. Les propriétés optiques de films CIGS élaborés par codéposition GLAD sont améliorées, comparées à celles des films déposés en incidence normale [Brozak *et al.* (2020)]. D'autres films codéposés par GLAD peuvent être utilisés pour des applications comme cellules photoélectrochimiques. Ainsi les films de WO_3 dopés avec du nickel présentent une meilleure densité de courant ($2,35 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) que les films de WO_3 ($1,38 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) [Wattanawikkam *et al.* (2022)].

2.4.2. Domaine des capteurs

La structure généralement poreuse des films déposés en utilisant la technique GLAD avec une ou plusieurs sources améliore leur capacité pour des applications comme capteurs grâce à leur plus grande surface spécifique [Moon *et al.* (2012)]. Cet avantage entraîne une plus grande performance des films GLAD dans le domaine de la détection et des dispositifs d'analyse chimique utilisés en chimie ou en biologie. Le type de capteurs le plus utilisé avec cette technique est le capteur de gaz.

L'impédance électrique des films poreux préparés par la technique GLAD est très sensible à l'humidité due à la condensation de la vapeur d'eau dans les films poreux. Cette sensibilité permet d'utiliser des structures GLAD comme capteurs d'humidité avec un temps de réponse de 3 ms plus rapide comparé à d'autres approches [Steele *et al.* (2007)]. Des films à base de W-WO₃ produits par co-GLAD sont développés comme capteurs de gaz [Xu *et al.* (2018)], sensibles pour la détection de la vapeur de dodécane (C₁₂H₂₆) à un niveau pouvant atteindre 325 ppm. Les meilleures performances de détection de ce type de films sont obtenues avec la plus grande porosité possible et avec une résistivité électrique assez stable. D'autres films ont été fabriqués avec la technique co-GLAD pour des applications de capteurs de gaz comme les films de WO₃ dopés silicium [Sucharitakul *et al.* (2021)] qui détectent l'acétone et pourraient être utilisés pour une surveillance non invasive du diabète.

3. Description des systèmes étudiés

3.1. Matériaux utilisés

3.1.1. Tungstène

Durant cette thèse, le tungstène est considéré comme le matériau principal qui est déposé dans tous les films. Il s'agit d'un métal représenté par le symbole W (notation venant de l'allemand Wolfram) et caractérisé par le numéro atomique 74. Le nom tungstène vient de la langue suédoise, qui signifie pierre dure à cause de sa grande dureté [Lassner et Schubert (1999)]. C'est un métal de transition gris-acier blanc qui est caractérisé par différentes propriétés physiques comme l'indique le tableau 1.1.

Propriété	Masse atomique	Masse volumique	Température de fusion	Résistivité électrique à 293 K
Valeur	184 u.m.a.	19,25 g.cm ⁻³	3683 K	5,44.10 ⁻⁸ Ω.m

Tableau 1.1 : Différentes propriétés physiques du tungstène [Lide (2005)].

En ce qui concerne les propriétés cristallographiques, le tungstène a la possibilité de s'organiser suivant deux phases cristallographiques différentes qui sont les phases α et β . La phase α -W présente la structure thermodynamiquement stable du W avec une structure cubique centrée (cc) caractérisée par un paramètre de maille $a = 0,316$ nm et un groupe d'espace Im-3m. La phase β -W présente un état métastable avec une structure cubique A15 caractérisée par

un paramètre de maille $a = 0,504$ nm et un groupe d'espace Pm-3n. Outre les structures différentes, la phase β -W est caractérisée par des propriétés mécaniques plus élevées par rapport à celles de la phase α -W. Cette phase α -W présente une résistivité électrique plus faible que celle de la phase β -W [O'Keefe et Grant (1996) – Rossnagel *et al.* (2002)].

3.1.2. Argent

L'argent est un métal de numéro atomique 47 représenté par le symbole Ag. L'argent est un métal ductile apprécié pour son éclat blanc spécifique. Ce métal présente différentes propriétés physiques qui sont indiquées dans le tableau 1.2.

Propriété	Masse atomique	Masse volumique	Température de fusion	Résistivité électrique à 293 K
Valeur	108 u.m.a.	10,5 g.cm ⁻³	962 K	1,6.10 ⁻⁸ Ω.m

Tableau 1.2 : Différentes propriétés physiques de l'argent [Lide (2005)].

C'est le métal qui présente la plus grande capacité de conduction de chaleur et d'électricité. En ce qui concerne les propriétés cristallographiques, l'argent présente une structure cubique à faces centrées (cfc) caractérisée par un paramètre de maille $a = 0,408$ nm et un groupe d'espace Fm-3m.

3.1.3. Molybdène

Le molybdène est un métal qui n'a pas d'existence à l'état natif. Il a d'abord été séparé du graphite et du plomb avec un isolement de l'oxyde de molybdène de la molybdénite (MoS₂) avant qu'il ne soit obtenu par la réduction de l'oxyde de molybdène à l'aide de carbone. Le numéro atomique de ce métal est 42. Il est connu comme étant un métal de transition caractérisé par sa couleur blanche métallique et sa dureté. Quelques propriétés physiques caractérisent ce métal comme le présente le tableau 1.3.

Propriété	Masse atomique	Masse volumique	Température de fusion	Résistivité électrique à 293 K
Valeur	96 u.m.a.	10,22 g.cm ⁻³	2896 K	5,7.10 ⁻⁸ Ω.m

Tableau 1.3 : Différentes propriétés physiques du molybdène [Lide (2005)].

L'une des propriétés du molybdène métallique est sa résistance à la corrosion dans des milieux corrosifs tels que les acides chlorhydrique, sulfurique et phosphorique. A températures élevées, le molybdène a la possibilité de s'oxyder rapidement dans l'air ou dans une autre atmosphère oxydante. En ce qui concerne sa structure cristallographique, le molybdène est caractérisé par une structure cubique centrée (cc) avec un paramètre de maille $a = 0,314$ nm et un groupe d'espace Im-3m.

3.2. Systèmes de films étudiés

Au cours de cette thèse, les propriétés des films minces élaborés en co-GLAD ont été étudiées. Pour cela, un choix de différents systèmes a été établi avec les trois matériaux présentés précédemment, le tungstène étant le matériau de base de nos films.

3.2.1. Les films W en GLAD

Le tungstène est choisi comme élément principal de tous les films élaborés en co-GLAD à cause de sa forme colonnaire bien établie. De nombreuses études ont rapporté les différentes propriétés des films minces en W élaborés par la technique GLAD. Des films colonnaires avec un aspect poreux sont obtenus sous différentes conditions d'élaboration mais une variation des paramètres de dépôt peut influencer les propriétés structurales, thermiques, électriques et/ou optiques [Ungaro *et al.* (2015) – Chargui *et al.* (2020) – El Beainou *et al.* (2020) – Chargui *et al.* (2022)]. La structure cristallographique du W est fortement liée à l'angle d'incidence α du flux avec une formation de la phase α -W lorsque le flux est en incidence normale alors que la phase β -W est obtenue lorsque l'incidence du flux est oblique [Karabacak *et al.* (2003)]. La structure cristallographique est aussi influencée par la pression dans l'enceinte de dépôt ainsi que par l'épaisseur des films avec l'existence d'une des deux phases α -W ou β -W ou la coexistence des deux [Khedir *et al.* (2010) – Chargui *et al.* (2020)]. Cette modification impacte aussi la réponse électrique des films puisque la phase β -W présente une résistivité électrique plus élevée que la phase α -W ($\rho_{\beta} = 1,5-3,5 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ m}$ et $\rho_{\alpha} = 5,3 \cdot 10^{-8} \Omega \text{ m}$ à 300 K) [Choi *et al.* (2011)].

3.2.2. Le système W-Ag

Le choix de l'argent en complément du tungstène est basé sur le caractère non miscible de ces deux éléments [Shu *et al.* (2003)], confirmé par le diagramme de phases W-Ag (Figure 1.7). Plusieurs films à base de W-Ag ont été élaborés avec différentes techniques comme le placage autocatalytique [Shacham-Diamand *et al.* (2000) – Inberg *et al.* (2003)], la pulvérisation [Inberg *et al.* (2003) – Kaidatzis *et al.* (2016)] où le tungstène est dopé par l'argent afin de modifier ses propriétés physiques. Ces films ont été produits afin d'améliorer les performances électriques, magnétiques et structurales. Toutefois, peu de films minces W-Ag ont été déposés quelle que soit la technique [Dutheil *et al.* (2015)].

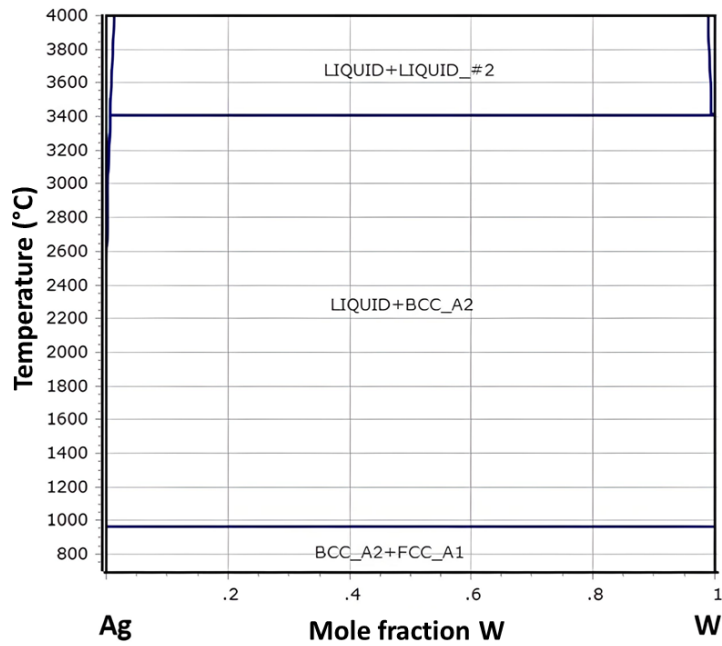


Figure 1.7 : Diagramme de phases W-Ag [catcalcphase W-Ag (2022)].

Dans cette thèse, l'étude de ce système a pour but de vérifier si la non-miscibilité entre deux éléments facilite l'obtention d'une structure Janus, tout en analysant l'influence de plusieurs paramètres d'élaboration sur les caractéristiques structurales et électriques des films minces obtenus.

3.2.3. Le système W-Mo

Contrairement au système W-Ag, les deux matériaux W et Mo sont miscibles entre eux, comme l'illustre le diagramme de phases W-Mo (Figure 1.8).

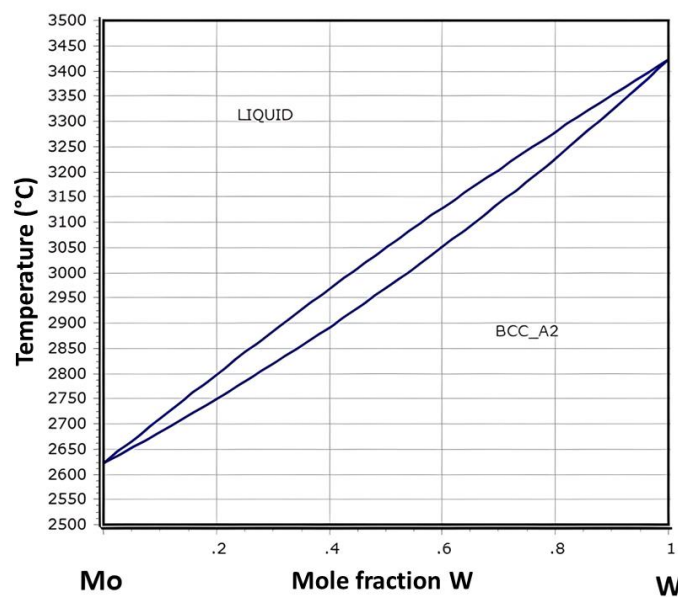


Figure 1.8 : Diagramme de phases W-Mo [catcalcphase W-Mo (2022)].

Le système W-Mo a été choisi pour étudier l'effet de la miscibilité entre les deux éléments sur la structure des films et son éventuelle influence pour obtenir une structure Janus. Quelques études ont été réalisées sur des films de W-Mo préparés par différentes techniques de dépôt comme la pulvérisation [Jun et Rack (2005) – Martinez et Ramana (2017)]. Leurs propriétés structurales, électriques et mécaniques ont notamment été étudiées. Le tungstène et le molybdène présentent la même structure cristallographique (cubique centrée) et des paramètres de maille très similaires ($a_{W\alpha} = 0,316$ nm et $a_{Mo} = 0,314$ nm). Une étude approfondie est réalisée sur ce système de films en jouant sur plusieurs paramètres lors de l'élaboration.

3.2.4. Le système W-W

Les films à base de W pur préparés par pulvérisation cathodique GLAD ont été largement étudiés [Shen et Mai (2000) – Velicu *et al.* (2017) – Chargui *et al.* (2020) – Chargui *et al.* (2022)], des investigations étant menées sur les différentes propriétés physiques et leurs évolutions en fonction des paramètres de dépôt utilisés. On note que les films élaborés par pulvérisation en mode conventionnel sont denses alors que l'introduction de la technique GLAD augmente la porosité des films de structure colonnaire, les colonnes étant inclinées en direction de la cible. Dans notre cas, les films ont été déposés en utilisant deux cibles métalliques inclinées afin d'étudier l'influence de la seconde cible de W sur les propriétés structurales et électriques des films minces.

4. Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les principes fondamentaux de la pulvérisation cathodique à effet magnétron. Le mécanisme de croissance des couches minces avec cette technique a été évoqué depuis la création du plasma dans l'enceinte jusqu'à la condensation des atomes sur le substrat. D'autre part, la technique GLAD a été ensuite introduite avec une description du principe de fonctionnement caractérisé par le mouvement contrôlable du substrat par rapport à la cible pulvérisée. Il existe deux paramètres clés de mouvement pour la technique GLAD. Le premier est l'angle d'incidence α entre la normale de la cible et celle du substrat alors que le second est la rotation du substrat autour de sa normale suivant l'angle ϕ avec des vitesses de rotation contrôlables.

Le principe de la codéposition GLAD des films minces a ensuite été présenté. La principale différence entre les deux techniques est l'introduction d'une seconde cible qui permet un dépôt simultané ou non des atomes des deux cibles sur le substrat. Ceci peut conduire à des morphologies différentes de celles obtenues avec une seule cible et encore plus de celles obtenues en mode conventionnel. Ceci engendre de nouvelles morphologies caractérisées par une nanostructuration en trois dimensions qui peut aboutir à l'amélioration des propriétés physiques et/ou chimiques utiles pour certains types d'applications. Enfin, une présentation des différents matériaux utilisés a été effectuée avec une description succincte des trois systèmes élaborés.

5. Références

- [Abel *et al.* (2013)] P.R. Abel, A.M. Chockla, Y.-M. Lin, V.C. Holmberg, J.T. Harris, B.A. Korgel, A. Heller, C.B. Mullins, Nanostructured $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ for tunable thin film lithium-ion battery anodes, *ACS Nano* 7 (2013) 2249-2257
<https://doi.org/10.1021/nn3053632>
- [Alvarez *et al.* (2013)] R. Alvarez, J.M. García-Martín, M. Macías-Montero, L. Gonzalez-Garcia, J.C. González, V. Rico, J. Perlich, J. Cotrino, A.R. González-Elipe, A. Palmero, Growth regimes of porous gold thin films deposited by magnetron sputtering at oblique incidence: From compact to columnar microstructures, *Nanotechnology* 24 (2013) 045604-045612
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/4/045604>
- [Alvarez *et al.* (2014)] R. Alvarez, J.M. Garcia-Martin, M.C. Lopez-Santos, V. Rico, F.J. Ferrer, J. Cotrino, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, On the deposition rates of magnetron sputtered thin films at oblique angles, *Plasma Process. Polym.* 11 (2014) 571-576
<https://doi.org/10.1002/ppap.201300201>
- [Au *et al.* (2011)] M. Au, Y. He, Y. Zhao, H. Ghassemi, R.S. Yassar, B. Garcia-Diaz, T. Adams, Silicon and silicon-copper composite nanorods for anodes of Li-ion rechargeable batteries, *J. Power Sources* 196 (2011) 9640-9647
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.07.022>
- [Besnard (2010)] A. Besnard, Relations structure – conductivité électrique dans des films de chrome architecturés, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, Besançon, 2010.
- [Brozak *et al.* (2020)] M. Brozak, E. Badraddin, T. Karabacak, T. Walsh, Opto-electrical characterization of quaternary sputtered copper indium gallium selenide nanorods via glancing angle deposition, *J. Vac. Sci. Technol.* 38 (2020) 062801-062805
<https://doi.org/10.1116/6.0000382>
- [catcalcphase W-Ag (2022)] Diagramme de phases W/Ag, catcalcphase (2022).
<https://sites.google.com/site/catcalcphase/metal/ag/ag-w>
- [catcalcphase W-Mo (2022)] Diagramme de phases W/Mo, catcalcphase (2022).
<https://sites.google.com/site/catcalcphase/metal/w/w-mo>
- [Chargui *et al.* (2020)] A. Chargui, R. El Beainou, A. Mosset, S. Euphrasie, V. Potin, P. Vairac, N. Martin, Influence of thickness and sputtering pressure on electrical resistivity and elastic wave propagation in oriented columnar tungsten thin films, *Nanomaterials* 10 (2020) 81-99
<https://doi.org/10.3390/nano10010081>
- [Chargui *et al.* (2022)] A. Chargui, R. El Beainou, A. Mosset, J. Gavaille, P. Vairac, S. Euphrasie, N. Martin, Anisotropic thermal conductivity of nanocolumnar W thin films, *Phys. Lett. A* 426 (2022) 127878-4
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2021.127878>

- [Chelvanathan *et al.* (2017)] P. Chelvanathan, S.A. Shahahmadi, F. Arith, K. Sobayel, M. Aktharuzzaman, K. Sopian, F.H. Alharbi, N. Tabet, N. Amin, Effects of RF magnetron sputtering deposition process parameters on the properties of molybdenum thin films, *Thin Solid Films* 638 (2017) 213-219
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.07.057>
- [Chen *et al.* (2008)] L.B. Chen, J.Y. Xie, H.C. Yu, T.H. Wang, Si–Al thin film anode material with superior cycle performance and rate capability for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 8149-8153
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.06.025>
- [Choi *et al.* (2011)] D. Choi, B. Wang, S. Chung, X. Liu, A. Darbal, A. Wise, N.T. Nuhfer, K. Barmak, Phase, grain structure, stress, and resistivity of sputter-deposited tungsten films, *J. Vac. Sci. Technol. A* 29 (2011) 051512-051519
<http://dx.doi.org/10.1116/1.3622619>
- [Cuttone *et al.* (1997)] G. Cuttone, C. Marchetta, L. Torrisi, G. Della Mea, A. Quaranta, V. Rigato, S. Zandolin, Surface treatment of HV electrodes for superconducting cyclotron beam extraction, *IEEE. Trans. DEI* 4 (1997) 218-223
<https://doi.org/10.1109/94.595250>
- [de Gennes (1992)] P.G. de Gennes, Soft matter, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 645-648
<https://doi.org/10.1126/science.256.5056.495>
- [Drusedau *et al.* (1998)] T.P. Drusedau, M. Lohmann, B. Garke, Decay length of the pressure dependent deposition rate for magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1998) 2728-2732
<https://doi.org/10.1116/1.581408>
- [Drusedau (2002)] T.P. Drusedau, Gas heating and throw distance for the sputter deposition of aluminum and tungsten, *J. Vac. Sci. Technol. A* 20 (2002) 459-466
<https://doi.org/10.1116/1.1450586>
- [Drusedau (2003)] T.P. Drusedau, Investigation of the throw distance of sputtered atoms under consideration of gas rarefaction, *Surf. Coat. Technol.* 174–175 (2003) 470-474
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00325-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00325-6)
- [Dutheil *et al.* (2015)] P. Dutheil, A.L. Thomann, T. Lecas, P. Brault, M. Vayer, Sputtered Ag thin films with modified morphologies: Influence on wetting property, *Appl. Surf. Sci.* 347 (2015) 101-108
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.052>
- [El Beanoui *et al.* (2017)] R. El Beainou, N. Martin, V. Potin, P. Pedrosa, M. Arab Pour Yazdi, A. Billard, Correlation between structure and electrical resistivity of W-Cu thin films prepared by GLAD co-sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 313 (2017) 1-7
<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.039>

- [El Beainou *et al.* (2020)] R. El Beainou, A. Garcia-Valenzuela, M. Raschetti, J.-M. Cote, R. Alvarez, A. Palmero, V. Potin, N. Martin, A 4-view imaging to reveal microstructural differences in obliquely sputter-deposited tungsten films, *Mater. Lett.* 264 (2020) 127381-127384
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127381>
- [Fujiwara (1988)] H. Fujiwara, Columnar and textural structures in obliquely deposited iron films, *Thin Solid Films* 163 (1988) 379-382
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(88\)90451-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(88)90451-8)
- [Garcia-Martin *et al.* (2010)] J.M. García-Martín, R. Alvarez, P. Romero-Gómez, A. Cebollada, A. Palmero, Tilt angle control of nanocolumns grown by glancing angle sputtering at variable argon pressures, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 173103-173105
<https://doi.org/10.1063/1.3506502>
- [Glew *et al.* (1999)] A.D. Glew, R. Saha, J.S. Kim, M.A. Cappelli, Ion energy and momentum flux dependence of diamond-like carbon film synthesis in radio frequency discharges, *Surf. Coat. Technol.* 114 (1999) 224-229
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00061-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00061-4)
- [Harris *et al.* (1998)] K.D. Harris, D. Vick, M.J. Brett, K. Robbie, Improved microstructures for thermal barrier coatings produced by glancing angle deposition, *MRS Proc.* 555 (1998) 97-101
<https://doi.org/10.1557/PROC-555-97>
- [Harris *et al.* (2002)] K.D. Harris, D. Vick, T. Smy, M.J. Brett, Column angle variations in porous chevron thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A* 20 (2002) 2062-2067
<https://doi.org/10.1116/1.1517258>
- [Hawkeye *et al.* (2014)] M.M. Hawkeye, M.T. Taschuk, M.J. Brett, *Glancing angle deposition of thin films: Engineering the nanoscale*, John Wiley and Sons, Ltd, Chichester, UK (2014).
- [He *et al.* (2007)] Y. He, J. Wu, Y. Zhao, Designing catalytic nanomotors by dynamic shadowing growth, *Nano Lett.* 7 (2007) 1369-1375
<https://doi.org/10.1021/nl070461j>
- [He *et al.* (2008)] Y. He, Z. Zhang, C. Hoffmann, Y. Zhao, Embedding Ag nanoparticles into MgF₂ nanorod arrays, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 1676-1684
<https://doi.org/10.1002/adfm.200800065>
- [He *et al.* (2010)] Y. He, J. Fan, Y. Zhao, The role of differently distributed vanadium nanocatalyst in the hydrogen storage of magnesium nanostructures, *Int. J. Hydrog. Energy* 35 (2010) 4162-4170
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.02.103>
- [He et Zhao (2011)] Y. He, Y. Zhao, Advanced multi-component nanostructures designed by dynamic shadowing growth, *Nanoscale* 3 (2011) 2361-2375
<https://doi.org/10.1039/C1NR10103J>

- [He *et al.* (2012)] Y. He, B. Yang, K. Yang, C. Brown, R. Ramasamy, H. Wang, C. Lundgren, Y. Zhao, Designing Si-based nanowall arrays by dynamic shadowing growth to tailor the performance of Li-ion battery anodes, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 8294-8303
<https://doi.org/10.1039/C2JM00003B>
- [Hsu et Wu (2022)] S.-Y Hsu, F.-B. Wu, Microstructure and mechanical properties of co-sputtering (Mo, Hf)N coatings, *Coatings* 12 (2022) 509-522
<https://doi.org/10.3390/coatings12040509>
- [Inberg *et al.* (2003)] A. Inberg, E. Ginsburg, Y. Shacham-Diamand, N. Croitoru, A. Seidman, Electroless and sputtered silver–tungsten thin films for microelectronics applications, *Microelectron. Eng.* 65 (2003) 197-207
[https://doi.org/10.1016/S0167-9317\(02\)00851-1](https://doi.org/10.1016/S0167-9317(02)00851-1)
- [Jheng *et al.* (2012)] B.-T. Jheng, P.-T. Liu, M.-C. Wu, H.-P.D. Shieh, A non-selenization technology by co-sputtering deposition for solar cell applications, *Opt. Lett.* 37 (2012) 2760-2762
<https://doi.org/10.1364/OL.37.002760>
- [Jun et Rack (2005)] S.-I. Jun, P.D. Rack, Electrical and microstructural characterization of molybdenum tungsten electrodes using a combinatorial thin film sputtering technique, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 054906-054911
<https://doi.org/10.1063/1.1855395>
- [Kaidatzis *et al.* (2016)] A. Kaidatzis, V. Psycharis, D. Niarchos, Sputtered tungsten–silver and tungsten–aluminium thin films for non-volatile magnetic memories applications, *Microelectron. Eng.* 159 (2016) 6-8
<https://doi.org/10.1016/j.mee.2016.01.021>
- [Kar *et al.* (2007)] A.K. Kar, P. Morrow, X.-T. Tang, T.C. Parker, H. Li, J.-Y. Dai, M. Shima, G.-C. Wang, Epitaxial multilayered Co/Cu ferromagnetic nanocolumns grown by oblique angle deposition, *Nanotechnology* 18 (2007) 295702-295708
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/29/295702>
- [Karabacak *et al.* (2003)] T. Karabacak, A. Mallikarjunan, J.P. Singh, D. Ye, G.C. Wang, T.M. Lu, β -phase tungsten nanorod formation by oblique-angle sputter deposition, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 3096-3098
<https://doi.org/10.1063/1.1618944>
- [Kariuki *et al.* (2013)] N.N. Kariuki, W.J. Khudhayer, T. Karabacak, D.J. Myers, GLAD Pt–Ni alloy nanorods for oxygen reduction reaction, *ACS Catal.* 3, 12, (2013) 3123-3132
<https://doi.org/10.1021/cs400759u>
- [Keller et Simmons (1979)] J.H. Keller, R.G. Simmons, Sputtering process model of deposition rate, *IBM J. Res. Dev.* 23 (1979) 24-32
<https://doi.org/10.1147/rd.231.0024>
- [Kesapragada et Gall (2006)] S.V. Kesapragada, D. Gall, Two-component nanopillar arrays grown by glancing angle deposition, *Thin Solid Films* 494 (2006) 234-239
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.128>

- [Khedir *et al.* (2010)] K.R. Khedir, G.K. Kannarpady, H. Ishihara, J. Woo, C. Ryerson, A.S. Biris, Morphology control of tungsten nanorods grown by glancing angle RF magnetron sputtering under variable argon pressure and flow rate, *Phys. Lett. A* 374 (2010) 4430-4437
https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2010PhLA374.4430K/doi:10.1016/j.physleta.2010.08.066
- [Lassner et Schubert (1999)] E. Lassner, W.-D. Schubert, *The element tungsten Its properties*, Springer, Boston (1999).
https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4907-9_1
- [Latham (1995)] R.V. Latham, *High voltage vacuum insulation: Basic concepts and technological practice*, Academic Press, New York (1995).
- [Lide (2005)] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, CRC Press, FL, Boca Raton (2005).
- [Mansour *et al.* (2010)] M. Mansour, A.-S. Keita, B. Gallas, J. Rivory, A. Besnard, N. Martin, Optical anisotropy of tilted columns thin films of chromium deposited at oblique incidence, *Opt. Mater.* 32 (2010) 1146-1153
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.03.022>
- [Mardare *et al.* (2020)] A.I. Mardare, S. Huber, C.C. Mardare, E. Bradt, S. Hild, A.W. Hassel, Combinatorial surface nanostructuring in aluminium-niobium system, *Appl. Surf. Sci.* 499 (2020) 143943-6
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143943>
- [Martinez et Ramana (2017)] G. Martinez, C.V. Ramana, Phase-control enabled superior mechanical and electrical properties of nanocrystalline tungsten-molybdenum thin films, *Adv. Eng. Mater.* 19 (2017) 1700354-1700359
<https://doi.org/10.1002/adem.201700354>
- [Maudet *et al.* (2020)] F. Maudet, B. Lacroix, A.J. Santos, F. Paumier, M. Parailous, S. Hurand, A. Corvisier, C. Marsal, B. Giroire, C. Dupeyrat, R. García, F.M. Morales, T. Girardeau, Optical and nanostructural insights of oblique angle deposition layers applied for photonic coatings, *Appl. Surf. Sci.* 520 (2020) 146312-9
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146312>
- [Meyer *et al.* (1981)] K. Meyer, I.K. Schuller, C.M. Falco, Thermalization of sputtered atoms, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 5803-5805
<https://doi.org/10.1063/1.329473>
- [Mohanty *et al.* (2014)] B. Mohanty, B.D. Morton, A. Sinan Alagoz, T. Karabacak, M. Zou, Frictional anisotropy of tilted molybdenum nanorods fabricated by glancing angle deposition, *Tribol. Int.* 80 (2014) 216-221
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.07.010>
- [Moon *et al.* (2012)] J. Moon, M. Kemell, J. Kukkola, R. Punkkinen, H.-P. Hedman, A. Suominen, E. Mäkilä, M. Tenho, A. Tuominen, H. Kim, Gas sensor using anodic TiO₂ thin film for monitoring hydrogen, *Procedia Eng.* 47 (2012) 791-794
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.09.266>

- [Nakano et Baba (1998)] T. Nakano, S. Baba, Simulation of particle transport in high pressure sputtering, *Vacuum* 51 (1998) 485-489
[https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(98\)00239-5](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(98)00239-5)
- [Nieuwenhuizen et Haanstra (1966)] J.M. Nieuwenhuizen, H.B. Haanstra, Microfractography of thin films, *Philips Tech. Rev.* 27 (1966) 87-91
- [Ohring (1991)] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films: Deposition & Structure*, Stevens Institute of Technology, Academic Press, San Diego (1991).
- [O'Keefe et Grant (1996)] M.J. O'Keefe, J.T. Grant, Phase transformation of sputter deposited tungsten thin films with A15 structure, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 9134-9141
<http://dx.doi.org/10.1063/1.362584>
- [Palmero *et al.* (2007)] A. Palmero, H. Rudolph, F.H.P.M. Habraken, One-dimensional analysis of the rate of plasma-assisted sputter deposition, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 083307-083312
<https://doi.org/10.1063/1.2720257>
- [Pang *et al.* (2014)] X. Pang, C. Wan, M. Wang, Z Lin, Strictly biphasic soft and hard Janus structures: Synthesis, properties, and applications, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 5524-5538
<https://doi.org/10.1002/anie.201309352>
- [Pedrosa *et al.* (2018)] P. Pedrosa, A. Ferreira, N. Martin, M. Arab Pour Yazdi, A. Billard, S. Lanceros-Méndez, F. Vaz, Nano-sculptured Janus-like TiAg thin films obliquely deposited by GLAD co-sputtering for temperature sensing, *Nanotechnology* 29 (2018) 355706-30
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aacba8>
- [Perro *et al.* (2005)] A. Perro, S. Reculosa, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, Design and synthesis of Janus micro- and nanoparticles, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3745-3760
<https://doi.org/10.1039/B505099E>
- [Pethe *et al.* (2012)] S.A. Pethe, E. Takahashi, A. Kaul, N.G. Dhere, Effect of sputtering process parameters on film properties of molybdenum back contact, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 100 (2012) 1-5
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.11.038>
- [Posada *et al.* (2014)] J. Posada, M. Jubault, A. Bousquet, E. Tomasella, D. Lincot, In-situ optical emission spectroscopy for a better control of hybrid sputtering/evaporation process for the deposition of Cu(In,Ga)Se₂ layers, *Thin solid films* 582 (2014) 279-283
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.09.072>
- [Repins *et al.* (2008)] I. Repins, M.A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C.L. Perkins, B. To, R. Noufi, 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor, *Opt. Lett.* 16 (2008) 235-239
<https://doi.org/10.1002/pip.822>

- [Robbie et Brett (1997)] K. Robbie, M.J. Brett, Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997) 1460-1465
<https://doi.org/10.1116/1.580562>
- [Rossnagel *et al.* (2002)] S.M. Rossnagel, I.C. Noyan, C. Cabral Jr., The phase transformation of thin sputter deposited tungsten films at room temperature, *J. Vac. Sci. Technol. B* 20 (2002) 2047-2051
<http://dx.doi.org/10.1116/1.1506905>
- [Shacham-Diamand *et al.* (2000)] Y. Shacham-Diamand, A. Inberg, Y. Sverdlov, N. Croitoru, Electroless silver and silver with tungsten thin films for microelectronics and microelectromechanical system applications, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 3345-3349
<https://doi.org/10.1149/1.1393904>
- [Sheikin (2015)] E.G. Sheikin, The pressure dependence of the deposition rate in a magnetron sputtering system, *Thin Solid Films* 574 (2015) 52-59
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.11.043>
- [Shen et Mai (2000)] Y.G. Shen, Y.W. Mai, Influences of oxygen on the formation and stability of A15 β -W thin films, *Mater. Sci. Eng. A* 284 (2000) 176-183
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00745-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00745-0)
- [Shu *et al.* (2003)] X.K. Shu, P. Jiang, J.G. Che, Surface alloying of immiscible metals induced by surface state shift, *Surf. Sci.* 545 (2003) 199-210
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2003.08.042>
- [Song *et al.* (2013)] C. Song, G.K. Larsen, Y. Zhao, Anisotropic resistivity of tilted silver nanorod arrays: Experiments and modeling, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 233101-233104
<https://doi.org/10.1063/1.4809951>
- [Steele *et al.* (2007)] J.J. Steele, G.A. Fitzpatrick, M.J. Brett, Capacitive humidity sensors with high sensitivity and subsecond response times, *IEEE Sens. J.* 7 (2007) 955-956
<https://doi.org/10.1109/JSEN.2007.897363>
- [Sucharitakul *et al.* (2021)] W. Sucharitakul, A. Sukee, P. Leuasongnoen, M. Horprathum, T. Lertvanithphol, P. Janphuang, P. Mitsomwang, B. Sindhupakorn, Fabrication of an acetone gas sensor based on Si-doped WO₃ nanorods prepared by reactive magnetron co-sputtering with OAD technique, *Mater. Res. Express* 8 (2021) 125702-125712
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac44d5>
- [Summers *et al.* (2009)] M.A. Summers, K. Tabunshchyk, A. Kovalenko, M.J. Brett, Fabrication of 2D–3D photonic crystal heterostructures by glancing angle deposition, *Photonics Nanostructures - Fundam. Appl.* 7 (2009) 76-84
<https://doi.org/10.1016/j.photonics.2008.12.001>

- [Tait *et al.* (1993)] R.N. Tait, T. Smy, M.J. Brett, Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films, *Thin Solid Films* 226 (1993) 196-201
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(93\)90378-3](https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90378-3)
- [Takadoum (2008)] J. Takadoum, Architecturer des couches minces par la technique GLAD, *Nanomatériaux, traitement et fonctionnalisation des surfaces*, Hermès, Paris (2008).
- [Ungaro *et al.* (2015)] C. Ungaro, A. Shah, I. Kravchenko, D.K. Hensley, S.K. Gray, M.C. Gupta, Optical and infrared properties of glancing angle-deposited nanostructured tungsten films, *Opt. Lett.* 40 (2015) 506-509
<https://doi.org/10.1364/OL.40.000506>
- [van Kranenburg et Lodder (1994)] H. van Kranenburg, C. Lodder, Tailoring growth and local composition by oblique incidence deposition: A review and new experimental data, *Mater. Sci. Eng.* 11 (1994) 295-354
[https://doi.org/10.1016/0927-796X\(94\)90021-3](https://doi.org/10.1016/0927-796X(94)90021-3)
- [Velicu *et al.* (2017)] I.-L. Velicu, V. Tiron, C. Porosnicu, I. Burducea, N. Lupu, G. Stoian, G. Popa, D. Munteanu, Enhanced properties of tungsten thin films deposited with a novel HiPIMS approach, *Appl. Surf. Sci.* 424 (2017) 397-406
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.067>
- [Wattanawikkam *et al.* (2022)] C. Wattanawikkam, A. Bootchanont, P. Porjai, C. Jetjamnong, R. Kowong, T. Lertvanithphol, C. Chananonawathorn, P. Chirawatkul, N. Chanlek, H. Nakajima, P. Songsiriritthigul, N. Kiama, W. Nareejun, P. Tomkham, C. Ponchio, S. Rahong, A. Klamchuen, M. Horprathum, Phase evolution in annealed Ni-doped WO₃ nanorod films prepared via a glancing angle deposition technique for enhanced photoelectrochemical performance, *Appl. Surf. Sci.* 584 (2022) 152581-10
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152581>
- [Walter et Muller (2008)] A. Walther, A.H.E. Muller, Janus particles, *Soft Matter* 4 (2008) 663-668
<https://doi.org/10.1039/B718131K>
- [Westwood (1978)] W.D. Westwood, Calculation of deposition rates in diode sputtering systems, *J. Vac. Sci. technol.* 15 (1978) 1-9
<https://doi.org/10.1116/1.569429>
- [Wong *et al.* (2010)] M.-S. Wong, M.-F. Lee, C.-L. Chen, C.-H. Huang, Vapor deposited sculptured nano-porous titania films by glancing angle deposition for efficiency enhancement in dye-sensitized solar cells, *Thin Solid Films* 519 (2010) 1717-1722
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.06.047>
- [Xu *et al.* (2018)] X. Xu, M. Arab Pour Yazdi, J.-B. Sanchez, A. Billard, F. Berger, N. Martin, Reactive co-sputtering of tungsten oxide thin films by glancing angle deposition for gas sensors, *Mater. Today: Proc.* 6 (2019) 314–318
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.03.190>

- [Ye *et al.* (2019)] Y. Ye, J. Luan, M. Wang, Y. Chen, D.A. Wilson, F. Peng, Y. Tu, Fabrication of self-propelled micro- and nanomotors based on Janus structures, *Chem. Eur. J.* 25 (2019) 1-19
<https://doi.org/10.1002/chem.201900840>
- [Yu et Thompson (2014)] H.Z. Yu, C.V. Thompson, Grain growth and complex stress evolution during Volmer–Weber growth of polycrystalline thin films, *Acta Mater.* 67 (2014) 189-198
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.12.031>
- [Zhang *et al.* (2019)] T. Zhang, X. Zeng, Y. Xia, H. Zhang, B. Sun, H. Wang, Y. Zhao, Morphology evolution and photocatalytic applications of W-doped Bi₂O₃ films prepared using unique oblique angle co-sputtering technology, *Ceram. Int.* 45 (2019) 21968-21974
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.211>
- [Zhao *et al.* (2003)] Y.-P. Zhao, D.-X. Ye, G.-C. Wang, T.-M. Lu, Designing nanostructures by glancing angle deposition, *Proc. of SPIE* 5219 (2003) 59-73
<https://doi.org/10.1117/12.505253>
- [Zhou *et al.* (2008)] C.M. Zhou, H.F. Li, D. Gall, Multi-component nanostructure design by atomic shadowing, *Thin Solid Films* 517 (2008) 1214-1218
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.05.049>

Chapitre 2 : Techniques et paramètres expérimentaux

Chapitre 2 : Techniques et paramètres expérimentaux.....	40
1. Appareillage et conditions de dépôt des couches minces par PVD-GLAD	40
1.1. Dispositif expérimental de la technique	40
1.2. Préparation des substrats	41
1.3. Paramètres expérimentaux.....	42
1.4. Détermination des vitesses de dépôt.....	45
2. Caractérisation structurale.....	45
2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	45
2.1.1. Description du microscope	46
2.1.2. Principe de fonctionnement	46
2.1.3. La spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDX).....	48
2.2. Diffraction des rayons X (DRX)	50
2.3. Microscopie électronique en transmission (MET)	51
2.3.1. Préparation des échantillons MET	51
2.3.2. Description du microscope électronique en transmission.....	52
2.3.3. Mode imagerie conventionnelle.....	54
2.3.4. Mode microscopie électronique en haute résolution (METHR).....	55
2.3.5. Microscopie électronique en transmission en mode balayage (STEM).....	56
2.3.6. Analyse dispersive en énergie (EDX) liée au MET.....	56
3. Caractérisation électrique	57
3.1. Mesures de résistivité électrique.....	57
3.2. Anisotropie électrique	59
4. Conclusion.....	60
5. Références	61

Chapitre 2 : Techniques et paramètres expérimentaux

Ce chapitre présente les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées durant les travaux de cette thèse. La première partie est consacrée à la technique de dépôt des couches minces par pulvérisation cathodique magnétron couplée à la technique GLAD (les dispositifs expérimentaux, la nature des substrats et les conditions d'élaboration) et la seconde à leurs caractérisations structurale, chimique et électrique en utilisant différentes techniques comme la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique en transmission, la spectroscopie dispersive en énergie, la diffraction des rayons X et les mesures de résistivité électrique.

1. Appareillage et conditions de dépôt des couches minces par PVD-GLAD

1.1. Dispositif expérimental de la technique

Au cours de la thèse, l'élaboration des échantillons a été réalisée en utilisant la pulvérisation cathodique combinée à la technique de dépôt en incidence oblique (GLAD) comme le montre la figure 2.1. Ces dépôts ont été réalisés au sein de l'Institut FEMTO-ST à Besançon.

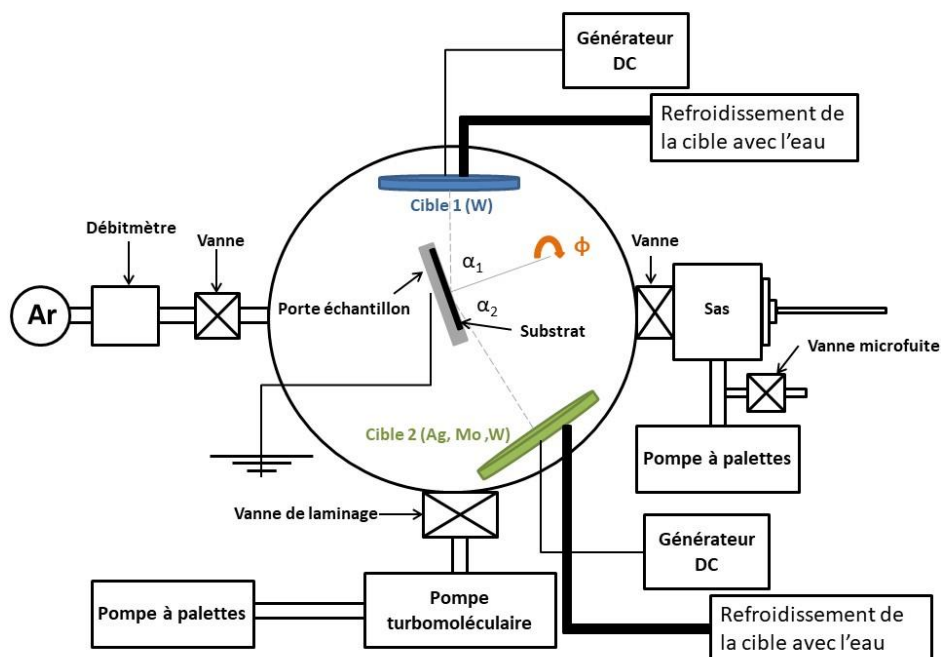


Figure 2.1 : Schéma descriptif de l'enceinte de pulvérisation cathodique en mode GLAD.

Le dépôt des films est réalisé dans une enceinte de 40 L où sont situés le substrat et les deux cibles métalliques. Cette enceinte est thermostatée à 40°C par des fils thermorésistifs afin de rendre la température intérieure stable et indépendante des fluctuations de la température extérieure.

Pour travailler sous vide, un groupe de pompage constitué d'une pompe à palettes (vide primaire) et d'une pompe turbomoléculaire (vide secondaire) est lié à l'enceinte afin d'atteindre une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-6} Pa. Cette enceinte est aussi liée à un sas qui permet d'introduire facilement et rapidement les substrats. Sa petite taille de volume ~ 1 L permet de faire varier aisément la pression à l'intérieur afin d'obtenir une valeur faible de pression ou le retour à la pression atmosphérique. Une vanne sépare le sas de l'enceinte et une seconde vanne micro-fuite permet la remise du sas à la pression atmosphérique. Le sas est aussi relié à une pompe à palettes qui permet d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-1} Pa.

Les films minces ont été obtenus par pulvérisation cathodique avec un plasma d'argon. L'injection de l'argon dans l'enceinte est contrôlée par un débitmètre, ce qui permet de travailler à une pression comprise entre 10^{-1} et 10 Pa. Il existe aussi deux alimentations DC liées aux deux cibles ce qui permet de produire deux plasmas entre chacune des deux cibles et le substrat. Le dispositif est complété par deux autres débitmètres qui contrôlent l'injection éventuelle de O_2 et N_2 , deux jauges de pression et un poste de contrôle du groupe de pompage de l'enceinte.

A l'intérieur de l'enceinte, un montage opératoire lié au porte échantillon est composé d'un système de rotation d'angle α (angle entre le flux de particules de la cible et la normale du substrat) et un système de rotation d'angle ϕ (autour de la normale du substrat) qui sont contrôlables.

Durant ces travaux de thèse, trois matériaux ont été utilisés (Ag, Mo et W) dont chaque cible est pure à 99.6% at., de diamètre 51 mm et qui sont refroidies à l'eau lors du dépôt. Deux cibles sont utilisées pour chaque système de films. La cible de W (matériau commun à tous les échantillons) est placée à une distance de 65 mm du substrat alors que la cible secondaire composée de W, Mo ou Ag est placée à une distance de 95 mm.

Tous les dépôts étudiés durant la thèse ont été réalisés à température ambiante avec un angle d'inclinaison du porte-échantillon suivant l'angle α de 80° et un angle de rotation nul suivant l'angle ϕ , excepté pour quelques échantillons où une rotation autour de la normale du substrat de 180° a été appliquée manuellement.

1.2. Préparation des substrats

La figure 2.2 illustre les deux types de substrats utilisés durant ces travaux de thèse. Ils possèdent des surfaces voisines de 12×25 mm² et sont nettoyés en utilisant l'acétone dans un premier temps, puis l'éthanol pour une durée de 15 minutes.

Le premier type de substrats est composé de silicium provenant d'un wafer monocristallin (100) et a été utilisé pour réaliser les caractérisations structurales avec les techniques de diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et microscopie électronique en transmission. Le second type de substrats se présente sous forme de lames de verre qui sont utilisées principalement pour les mesures de résistivité électrique avec la technique de van der Pauw. Le dépôt sur les deux substrats est réalisé simultanément, sur le même porte échantillon selon la configuration présentée dans la figure 2.2.

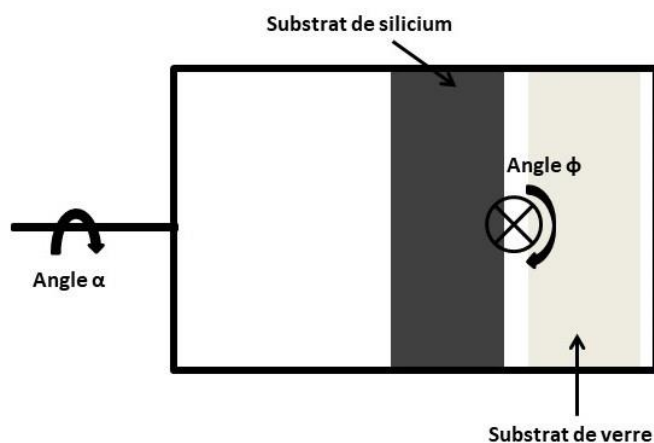


Figure 2.2 : Position des substrats de Si et verre sur le porte échantillon avec les types de rotation possibles.

Un dernier type de substrat a été rarement utilisé : un substrat de silicium recouvert de billes de silices de diamètre 200 nm. Il ne nécessite pas de nettoyage comme les autres substrats et est utilisé pour certaines analyses réalisées par microscopie électronique en transmission.

1.3. Paramètres expérimentaux

Durant les travaux de thèse, des films minces de W-Ag, W-Mo et W-W ont été préparés par co-pulvérisation cathodique en mode GLAD. L'influence de plusieurs paramètres expérimentaux sur ces différents systèmes a été étudiée. Ainsi, la pression de travail dans l'enceinte, l'épaisseur des films et principalement le courant appliqué sur la seconde cible (Ag, Mo ou W) ont été modifiés tout en gardant l'intensité de courant de la première cible de W fixe à $I_W = 140$ mA.

Le premier système correspond au système W-Ag avec trois séries d'échantillons pour lesquelles l'intensité de courant de la cible W est toujours fixe ($I_W = 140$ mA) alors que celle de la cible Ag est variable entre 0 et 80 mA. Entre la première et la deuxième série, une variation d'épaisseur a été réalisée en passant de 300 nm à 1 μm alors que le changement entre la première et la troisième série concerne la pression de travail dans l'enceinte qui a varié de 0,33 à 1,5 Pa. Le tableau 2.1 présente les différents paramètres utilisés pour chaque série d'échantillons du système W-Ag.

W-Ag	Intensité de courant de Ag (mA)	Intensité de courant de W (mA)	Pression (Pa)	Epaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (nm.h^{-1})
W-Ag#1	0-10-20-25-30-35-40-60-80	140	0,33	300	486 \rightarrow 1073
W-Ag#2	20-40-60-80	140	0,33	1000	565 \rightarrow 1073
W-Ag#3	20-40-60-80	140	1,5	300	713 \rightarrow 1194

Tableau 2.1 : Paramètres expérimentaux des films minces W-Ag.

Pour le deuxième système, deux cibles de W et Mo ont été utilisées afin d'obtenir des films minces de W-Mo. Le courant appliqué sur la cible de W est toujours fixe ($I_W = 140$ mA)

alors que celui appliqué sur la cible Mo est variable entre 0 (W pur) et 200 mA. Cette variation du courant a été appliquée de la même façon sur les quatre premières séries d'échantillons dont deux ont été préparées à basse pression ($p = 0,33$ Pa) avec deux épaisseurs différentes de 300 nm et 1 μm et deux autres à haute pression ($p = 1,5$ Pa) avec deux épaisseurs de 300 nm et 1 μm .

Une cinquième série d'échantillons à base de W-Mo a été réalisée en appliquant une rotation aux substrats. Pour tous les échantillons, les courants appliqués sur les deux cibles de W et Mo étaient de $I_W = 140$ mA et $I_{Mo} = 200$ mA. Les élaborations ont été réalisées à basse pression avec une épaisseur nominale de 1 μm . La modification pour cette série consiste en l'introduction d'une rotation périodique du substrat autour de sa normale suivant l'angle $\phi = 180^\circ$, avec un nombre de rotations différent pour chaque film et variant d'une à sept rotations. Le schéma de la figure 2.3 résume les configurations appliquées pour les échantillons de la série W-Mo#5.

Enfin, pour les séries 6 et 7 obtenues respectivement à basse et haute pression, le courant appliqué à la cible de molybdène a été augmenté à 300 mA pour étudier l'évolution de ce système au-delà de 200 mA. En outre, le courant appliqué à la cible de tungstène n'était plus de 140 mA mais a été abaissé à 50 et 100 mA.

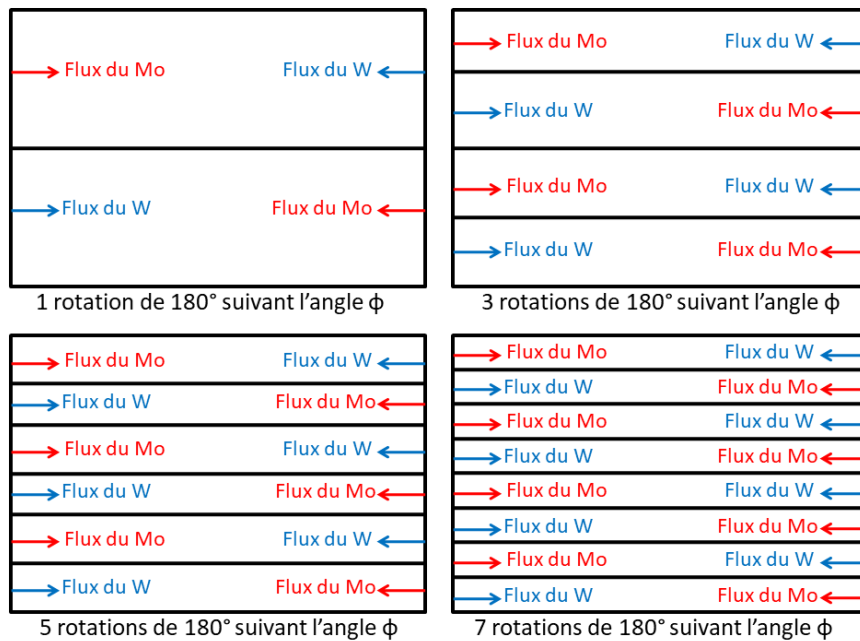


Figure 2.3 : Schéma des paramètres de rotation des films W-Mo#5 au cours de leur élaboration.

Le tableau 2.2 décrit les différents paramètres de chaque série d'échantillons.

W-Mo	Intensité de courant de Mo (mA)	Intensité de courant de W (mA)	Pression (Pa)	Epaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (nm.h⁻¹)
W-Mo#1	0-10-20-30-40-50-100-150-200-250-300	140	0,33	300	324 → 750
W-Mo#2	0-10-20-30-40-50-100-150-200	140	0,33	1000	428 → 704
W-Mo#3	0-10-20 30-40-50-100-150-200	140	1,5	300	751 → 1182
W-Mo#4	0-10-20-30-40-50-100-150-200	140	1,5	1000	1208 → 1464
W-Mo#5*	200	140	0,33	1000	954 → 763
W-Mo#6	300	50-100	0,33	300	437 → 476
W-Mo#7	300	50-100	1,5	300	1086 → 1360

*W-Mo#5 : rotation(s) du substrat d'un angle $\phi = 180^\circ$

Tableau 2.2 : Paramètres expérimentaux des films minces W-Mo.

Le troisième système d'échantillons est le système W-W pour lequel une même intensité de courant est appliquée à la cible (W_1) avec $I_{W1} = 140$ mA alors que le courant appliqué à la seconde cible (W_2) varie entre 50 et 250 mA. Deux séries d'échantillons ont été réalisées pour ce système avec la même épaisseur de 300 nm mais des pressions différentes de 0,33 et 1,5 Pa. Le tableau 2.3 présente les paramètres expérimentaux liés à chaque série d'échantillons de ce système W-W.

W-W (W₁ – W₂)	Intensité de courant de W₂ (mA)	Intensité de courant de W (mA)	Pression (Pa)	Epaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (nm.h⁻¹)
W-W#1	50-100-140-200-250	140	0,33	300	419 → 724
W-W#2	50-100-140-200-250	140	1,5	300	686 → 1122

Tableau 2.3 : Paramètres expérimentaux des films minces W-W.

1.4. Détermination des vitesses de dépôt

Le profilomètre est un instrument qui permet de mesurer la rugosité des échantillons en surface, leur topographie et aussi de réaliser des cartographies en 3D. Il permet aussi de mesurer l'épaisseur des échantillons.

L'échantillon est placé sur une platine qui présente des mouvements motorisés soit en déplacement selon les axes X et Y, soit en rotation jusqu'à 360°. La mesure est réalisée en utilisant une pointe diamantée très fine qui se déplace tout au long d'une surface bien définie afin de lire l'altitude, ce qui permet de déterminer la rugosité et l'épaisseur des échantillons étudiés. Cette pointe est reliée à un capteur de position qui réalise des mesures selon l'axe Z lorsque la pointe se déplace sur la surface.

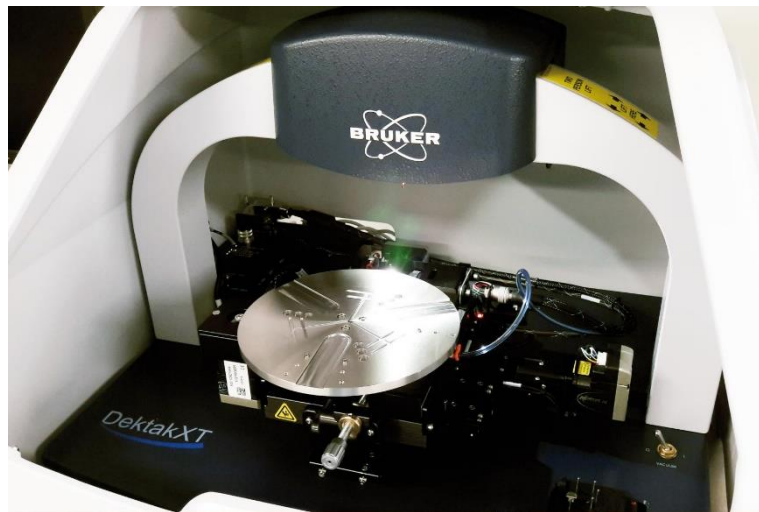


Figure 2.4 : Présentation du profilomètre à stylet DektakXT.

Le profilomètre à stylet DektakXT présenté par la figure 2.4 a été utilisé durant tous les travaux de thèse afin de mesurer les épaisseurs des échantillons tests élaborés avant chaque série, à l'aide d'une marche créée entre le film et le substrat. Les vitesses de dépôt ont ensuite été calculées afin de déterminer les durées d'élaboration nécessaires pour obtenir l'épaisseur souhaitée pour chaque dépôt. Il fonctionne avec une pointe diamantée de diamètre 2 μm . Une charge de 3 mg a été appliquée sur la pointe en contact avec la surface lors de l'analyse.

2. Caractérisation structurale

2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Durant cette thèse, le microscope électronique à balayage (MEB) a été un outil indispensable pour la caractérisation structurale [McMullan (1995)] des couches minces de W-Ag, W-Mo et W-W. La morphologie en surface et en section transverse a été déterminée ainsi que la composition élémentaire des échantillons avec la sonde dispersive en énergie (EDX)

attachée au MEB. Deux microscopes électroniques à balayage ont été utilisés durant cette thèse, de type JEOL JSM 7600F et de type HITACHI SU8230.

2.1.1. Description du microscope

Les deux microscopes (JEOL JSM 7600F et HITACHI SU8230) (Figure 2.5(a,b) respectivement) utilisés lors de cette thèse contiennent un canon à électrons (de type Schottky), une colonne électronique composée de lentilles électromagnétiques, différents détecteurs afin de mesurer les électrons et rayonnements émis par l'échantillon (électrons secondaires, électrons rétrodiffusées, rayons X, etc.). Le MEB contient aussi une platine porte-objet motorisée qui permet de déplacer et d'incliner l'échantillon, mais aussi de l'introduire dans l'enceinte sous vide secondaire.

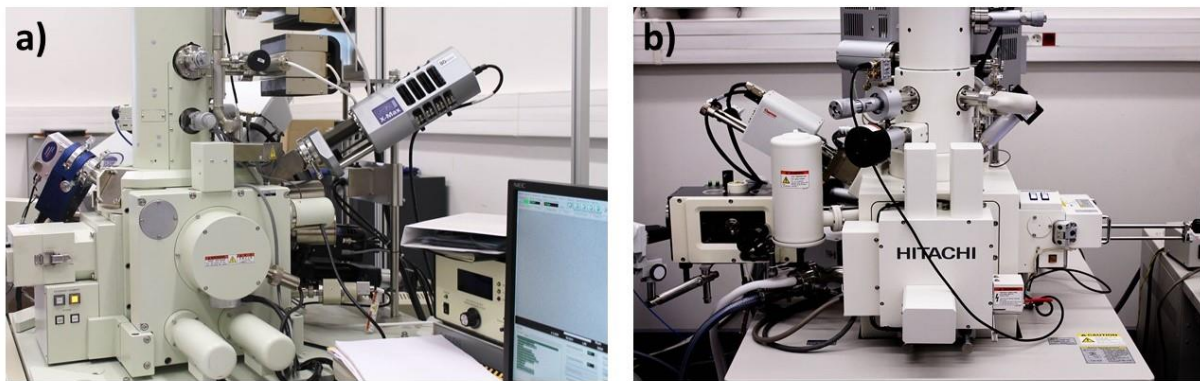


Figure 2.5 : Images des microscopes électroniques à balayage, a) JEOL JSM 7600F et b) HITACHI SU8230.

2.1.2. Principe de fonctionnement

Les électrons éjectés par le canon à électrons traversent un système optique composé de différentes lentilles condenseurs comme l'indique la figure 2.6 afin de former une sonde convergente et focalisée. Cette sonde électronique balaye la surface de l'échantillon point par point et interagit avec la matière de l'échantillon, ce qui se traduit par l'émission de différentes sortes de particules et rayonnements tels que les électrons rétrodiffusés, électrons secondaires, électrons Auger et rayons X, etc. [Ruste (2009)].

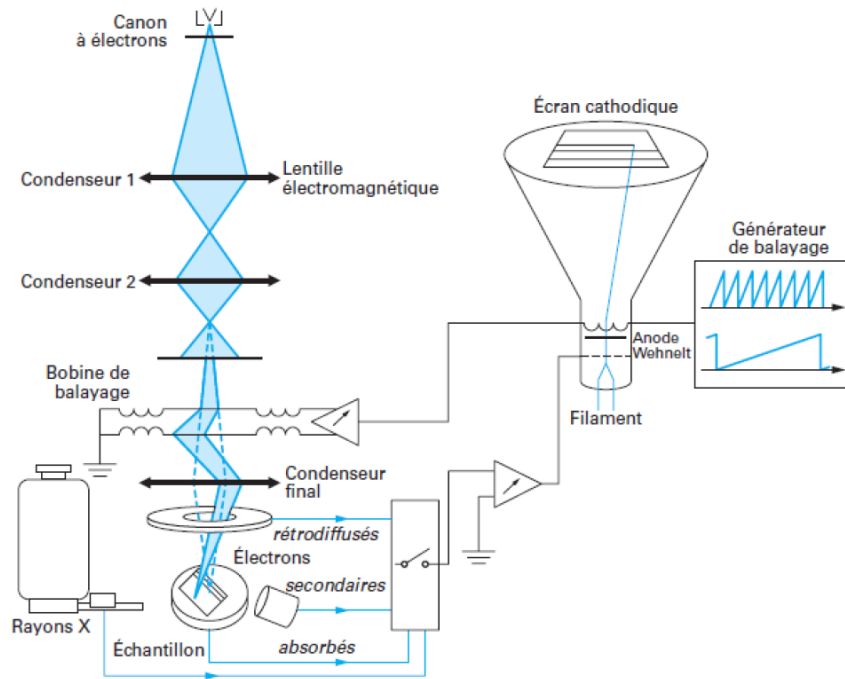


Figure 2.6 : Présentation des différentes composantes du MEB [Paqueton et Ruste (2006)].

Durant les travaux de thèse, les particules importantes détectées pour l'analyse des échantillons ont été les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Les électrons secondaires proviennent de l'éjection des électrons arrachés aux atomes du matériau étudié au cours d'une interaction inélastique. Ces électrons présentent une faible énergie de l'ordre de 10 eV, ce qui rend la profondeur maximale d'émission des électrons secondaires très faible. Des images caractéristiques de la topographie de surface sont alors obtenues. Les électrons rétrodiffusés correspondent à des électrons primaires qui ont subi des chocs avec les noyaux atomiques et présentent une énergie presque égale à l'énergie de pénétration des électrons primaires avant l'interaction avec la matière. Contrairement aux électrons secondaires, la profondeur d'obtention des électrons rétrodiffusés est donc plus importante. Le contraste des images MEB obtenues à partir de la détection des électrons rétrodiffusés dépend fortement du numéro atomique des éléments déposés. Plus l'élément est lourd (Z plus élevé), plus le signal obtenu est intense et apparaît plus clair à l'écran.

Pour observer les échantillons avec le MEB, certains paramètres ont été optimisés pour obtenir la meilleure résolution d'image possible. Ainsi, la tension d'accélération des électrons a été choisie égale à 5 kV pour avoir une faible profondeur de pénétration des électrons compatibles avec les faibles épaisseurs des couches minces, le courant étant égal à 15 μA et la pression à l'intérieur de la colonne comprise entre 10^{-2} et 10^{-3} Pa. Différentes observations ont été réalisées sur tous les échantillons, en surface et en tranche, afin d'étudier l'effet des changements des paramètres expérimentaux sur leurs structures. La morphologie des échantillons en surface a été étudiée et plus particulièrement l'existence d'une éventuelle

anisotropie des colonnes. Les observations en tranche ont confirmé l'aspect colonnaire de ces films. La forme des colonnes a été étudiée et leurs angles d'inclinaison par rapport à la normale du substrat ont été mesurés. Toutefois, ce dernier type d'observations nécessite une préparation avant l'analyse qui consiste à effectuer un clivage des échantillons dans la direction parallèle aux flux des particules.

2.1.3. La spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDX)

La spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDX) attachée au MEB est le premier outil d'analyse qui nous permet de connaître la composition élémentaire des films élaborés et de déterminer son évolution après changement des conditions d'élaboration. Durant cette thèse, deux types de MEB ont été utilisés, chacun étant équipé d'un spectromètre EDX. Ils présentent le même principe de fonctionnement, ce qui permet de comparer les résultats obtenus sur les deux appareils.

L'analyse dispersive en énergie consiste en la détection des rayons X émis par les éléments présents dans le film étudié. Son principe se base sur une interaction entre le faisceau d'électrons incidents et l'échantillon à analyser ce qui provoque une ionisation des atomes suivie par une transition d'un électron d'un niveau externe vers la lacune, le gain énergétique étant compensé par l'émission de rayons X lors de la désexcitation des atomes ionisés [Ruste (2009)]. Ces rayonnements X sont caractérisés par des énergies spécifiques qui permettent de déterminer la nature des éléments présents dans le film analysé.

Les rayons X émergents proviennent d'un volume d'interactions situé à la surface de l'échantillon appelé poire de diffusion (Figure 2.7). La forme de ce volume et sa longueur de pénétration dépendent de l'énergie du faisceau incident, de la densité du film et aussi des éléments qui le composent.

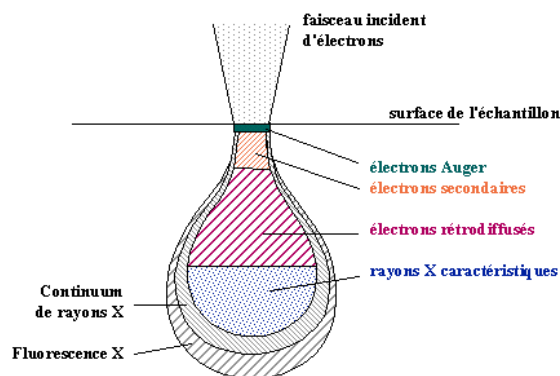


Figure 2.7 : Poire d'interaction d'un faisceau incident d'électrons avec un échantillon [Top (2011)].

La profondeur de pénétration des électrons au sein de l'échantillon peut être déterminée à l'aide de la relation empirique de Castaing [Castaing (1960)] :

$$d = 0,033 \times (E_0^{1,7} - W_x^{1,7}) \frac{A}{\rho Z} \quad (2.1)$$

- d : longueur de pénétration des électrons (μm),
- E_0 : énergie des électrons incidents (keV),
- W_x : énergie du niveau de la raie considérée (keV),
- ρ : masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$),
- A : nombre de masse,
- Z : numéro atomique.

La relation (2.1) joue un rôle important dans la détermination de l'énergie du faisceau d'électrons, qui doit être suffisante pour sonder la majorité du film. Pour les échantillons étudiés dans cette thèse, une énergie de 15 keV a été choisie pour le faisceau avec une distance de travail de 15 mm.

Pour les échantillons sondés avec le MEB-EDX, l'intensité des raies X émises suite à l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon peut être reliée aux concentrations massiques des différents éléments constituant la zone d'analyse. Toutefois, l'exploitation quantitative des spectres n'est pas triviale. Elle nécessite l'emploi de logiciels spécialisés qui appliquent différentes corrections et n'autorisent souvent qu'une semi-quantification. La méthode de quantification utilisée est appelée la méthode de correction ZAF et prend en compte trois effets principaux [Van Borm et Adams (1991) – Newbury (1999)]. Ainsi, le numéro atomique Z influence l'efficacité de l'excitation et de la détection. En raison de la dépendance de la décélération du faisceau d'électrons primaires et en raison de la perte d'énergie due à l'interaction entre les électrons et les atomes de l'échantillon, la profondeur de pénétration dans l'échantillon et le rendement de rétrodiffusion dépendent de Z. Le deuxième paramètre à prendre en compte est associé aux effets relatifs d'absorption secondaire A. Les rayons X émis par les éléments plus légers sont moins énergétiques et plus facilement absorbés que ceux émis par les éléments plus lourds avant de quitter l'échantillon. Le dernier effet est celui de la fluorescence secondaire F des éléments plus légers excités par des éléments plus lourds, ce qui induit une surestimation de la concentration des éléments à faible Z et une sous-estimation de la concentration des éléments à Z élevé. Par conséquent, la quantification via la méthode de correction ZAF est donnée par la formule :

$$\frac{C_{A\text{ ech}}}{C_{A\text{ ref}}} = \frac{I_{A\text{ ech}}}{I_{A\text{ ref}}} \cdot Z \cdot A \cdot F \quad (2.2)$$

- $C_{A\text{ ech}}$: titre massique de l'élément A dans l'échantillon inconnu,
- $I_{A\text{ ech}}$: intensité des rayons X mesurée à partir de l'élément A de l'échantillon inconnu,
- $C_{A\text{ ref}}$: titre massique de l'élément A dans l'échantillon de référence,
- $I_{A\text{ ref}}$: intensité des rayons X mesurée de l'élément A dans l'échantillon de référence.

La correction ZAF est appliquée de manière itérative jusqu'à ce que les facteurs de correction Z, A et F appropriés et cohérents avec la composition soient obtenus. Il est important

que les échantillons inconnus et de référence soient mesurés sous les mêmes conditions géométriques (distance de travail, angle par rapport au détecteur, ...).

Toutefois, les échantillons étudiés durant cette thèse n'étant ni massifs, ni plans, ni homogènes, seule une quantification relative est réalisée pour tous les échantillons. Pour chaque échantillon, des pointés EDX sont réalisés dans des conditions identiques tout au long des échantillons avec un pas de 2 mm entre chaque analyse, jusqu'à déplacer la sonde depuis la zone centrale de ± 6 mm. Ceci permet de visualiser l'évolution qualitative de la composition élémentaire dans un même échantillon, puis d'étudier d'éventuelles modifications avec le changement des différentes conditions expérimentales appliquées lors des dépôts par la comparaison des rapports de concentrations $[W]/[Ag]$ pour le système W-Ag et $[W]/[Mo]$ pour le système W-Mo.

2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est un outil important pour étudier la nature cristallographique des échantillons et déterminer leurs structures cristallines [Epp (2016)]. C'est une méthode non destructive basée sur la diffusion élastique pour laquelle les photons incidents ne perdent pas leurs énergies, ce qui garantit une longueur d'onde fixe. Lorsqu'un faisceau monochromatique de rayons X pénètre dans un cristal, des interférences constructives sont transmises selon différentes directions spécifiques. Ces directions spécifiques se présentent dans le diffractogramme sous la forme de pics appelés pics de diffraction dont les positions peuvent être déterminées par la loi de Bragg [Esnouf (2011)] :

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.3)$$

- n : ordre de la diffraction,
- d_{hkl} : distance interréticulaire (nm),
- λ : longueur d'onde des rayons X (nm),
- θ : demi-angle de déviation ($^{\circ}$).

D'une façon générale, ces pics de diffraction peuvent apporter une indication sur la qualité de cristallisation de l'échantillon. Plus le pic est fin et intense, plus la qualité de cristallisation est correcte et inversement, plus le pic est large, plus la qualité de cristallisation est mauvaise. Les pics de diffraction correspondent à des plans cristallins qui sont repérés par les indices de Miller (hkl). Ces plans permettent de connaître les phases cristallographiques ainsi que d'éventuelles orientations préférentielles présentes dans l'échantillon.

Tous les films minces élaborés durant cette thèse ont été analysés à l'aide du diffractomètre BRUKER D8 Discover A25. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un rayonnement monochromatique ($K\alpha_1$) de cuivre (tension appliquée de 40 kV) selon la configuration Bragg-Brentano avec une valeur d'angle 2θ comprise entre 20 et 120 $^{\circ}$ et un pas de mesure de 0,0204 $^{\circ}$ par seconde. L'analyse DRX joue un rôle important dans le suivi de l'évolution de la structure cristalline de chaque système en fonction de la modification des conditions de dépôt.

2.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

Durant cette étude, le microscope électronique en transmission (MET) a été un outil essentiel et indispensable pour la caractérisation des échantillons. Il permet de réaliser des caractérisations structurales et chimiques pour les échantillons analysés mais aussi de vérifier la présence éventuelle de la structure Janus à l'aide des différents modes qui existent dans le MET comme le mode conventionnel, le mode MET haute résolution, le mode MET en balayage combiné à la spectroscopie dispersive en énergie (EDX).

Le principal inconvénient de cette technique est la préparation des échantillons élaborés sous forme de couches minces qui doivent être dans les bonnes normes en termes de taille et d'épaisseur afin de permettre une observation MET optimale.

2.3.1. Préparation des échantillons MET

Les échantillons élaborés au cours de cette thèse sous forme de couches minces déposées sur un substrat ne peuvent pas être analysés directement par le MET. En effet, pour être apte à être analysé, un échantillon MET doit posséder un diamètre de 3 mm afin de pouvoir être inséré dans le porte-échantillon. En outre, il doit comporter des zones suffisamment amincies, nommées zones minces dont l'épaisseur doit être inférieure au micromètre en microscopie conventionnelle et inférieure à quelques dizaines de nanomètres en microscopie haute résolution [Ayache *et al.* (2010)]. Pour cela, une préparation en coupe transverse (appelée aussi technique du sandwich) doit être effectuée selon plusieurs étapes pour obtenir un échantillon apte à l'observation MET.

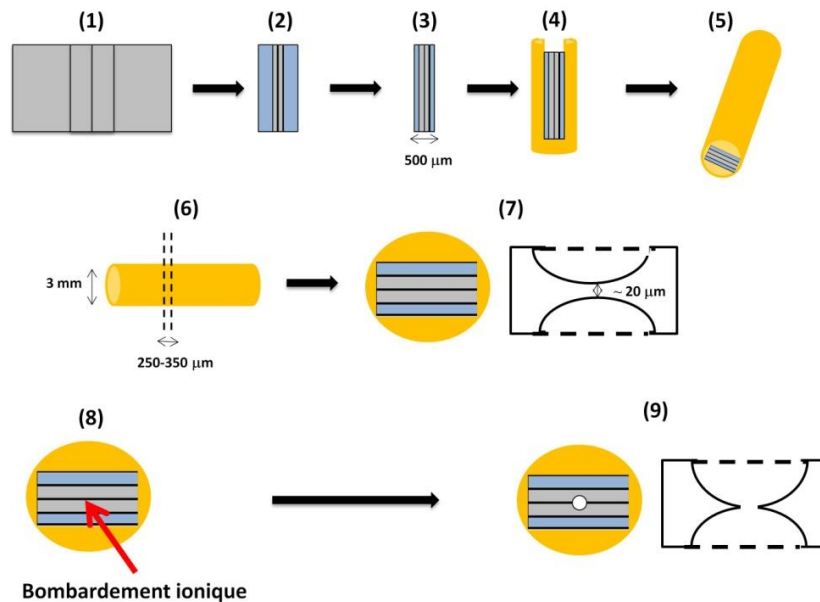


Figure 2.8 : Schéma représentatif de la préparation MET d'un échantillon.

La préparation de chaque échantillon est détaillée dans la figure 2.8. Elle commence par le découpage de deux petites lamelles (étape 1) de dimensions (10 x 2 mm²) à l'aide d'une scie à fil diamanté (fil de diamètre 250 µm qui doit être pris en compte lors du découpage pour obtenir les dimensions souhaitées). Ces deux lamelles sont ensuite collées l'une contre l'autre (les films déposés à l'intérieur), avant d'être pressées à l'aide d'une pince durant 24 heures afin de s'assurer de la polymérisation de la colle (étape 2). Ce composé est ensuite aminci mécaniquement à l'aide d'une polisseuse à disque diamanté jusqu'à obtenir une épaisseur de 500 µm (étape 3). L'amincissement doit être réalisé sur les deux faces d'une manière symétrique afin de garder le contact des deux lamelles centré, ce qui facilite les prochaines étapes. Une fois le composé aminci, il est enrobé de colle et inséré à l'intérieur d'un tube en laiton partiellement évidé (étape 4). Ce dernier est aussi enrobé de colle et glissé à l'intérieur d'un cylindre creux en laiton de diamètre 3 mm avant que l'ensemble ne soit placé dans un four à 50°C pendant six heures (étape 5). Ceci assure une bonne polymérisation de la colle, ce qui va permettre à l'échantillon de résister lors des étapes de polissage mécanique et de bombardement ionique. Après polymérisation de la colle, le tube est découpé avec la scie à fil diamanté en petites rondelles d'épaisseur variant entre 250 et 350 µm (étape 6). Plusieurs rondelles sont systématiquement préparées afin de pallier le risque de casse de quelques rondelles avant la fin de la préparation. L'amincissement de la rondelle est effectué à la polisseuse automatique jusqu'à atteindre une épaisseur voisine de 100-120 µm. La technique de meulage concave permet de créer une concavité uniquement au milieu de la rondelle où se trouvent les deux films en contact (étape 7). Ce meulage concave doit être réalisé d'une façon symétrique sur les deux côtés de la rondelle jusqu'à ce que la zone amincie (zone à étudier) devienne très mince avec une épaisseur voisine de 20 µm. La dernière étape de cette préparation consiste à appliquer un bombardement ionique sur les parties concaves de la rondelle (étape 8) jusqu'à obtenir un petit trou. Les bords amincis du trou formé correspondent aux zones intéressantes à étudier au MET, puisqu'ils sont très minces et permettent la transmission des électrons (étape 9).

2.3.2. Description du microscope électronique en transmission

Les analyses réalisées par microscopie électronique en transmission (MET) ont été effectuées au sein de la plateforme Application, Recherche, Caractérisation à l'Echelle Nanométrique (ARCEN) attachée à l'Université de Bourgogne. Durant toute la thèse, les caractérisations ont été réalisées avec le microscope JEOL JEM 2100F UHR qui possède deux caméras de marque GATAN. Une est dédiée à l'acquisition des images à haute résolution et la seconde à l'acquisition des images obtenues en imagerie filtrée. Il possède aussi un spectromètre de rayons X dispersif en énergie (EDX) de type BRUKER Quantax XFlash 5030T SDD pour l'analyse chimique élémentaire. Ce microscope est aussi équipé de deux détecteurs à champ clair et sombre qui sont les éléments essentiels de l'utilisation du mode STEM (MET par balayage).

Plusieurs ouvrages décrivent le principe de fonctionnement du MET. Parmi eux, ceux de David B. Williams et C. Barry Carter [Williams et Carter (2009)], de P.B. Hirsch *et al.* [Hirsch *et al.* (1965)] ainsi que de C. Esnouf [Esnouf 2011] décrivent tous les éléments qui

composent le MET avec son principe de fonctionnement détaillé et ses différents modes d'utilisation.

Le microscope électronique en transmission (Figure 2.9) se compose principalement d'un système de pompage à vide, d'un canon à électrons, d'une colonne optique qui contient des lentilles condenseurs, un porte échantillon supporté par une platine goniométrique, une lentille objectif, plusieurs lentilles intermédiaires et de projection. Il contient aussi différents systèmes d'observation et d'enregistrement des clichés.

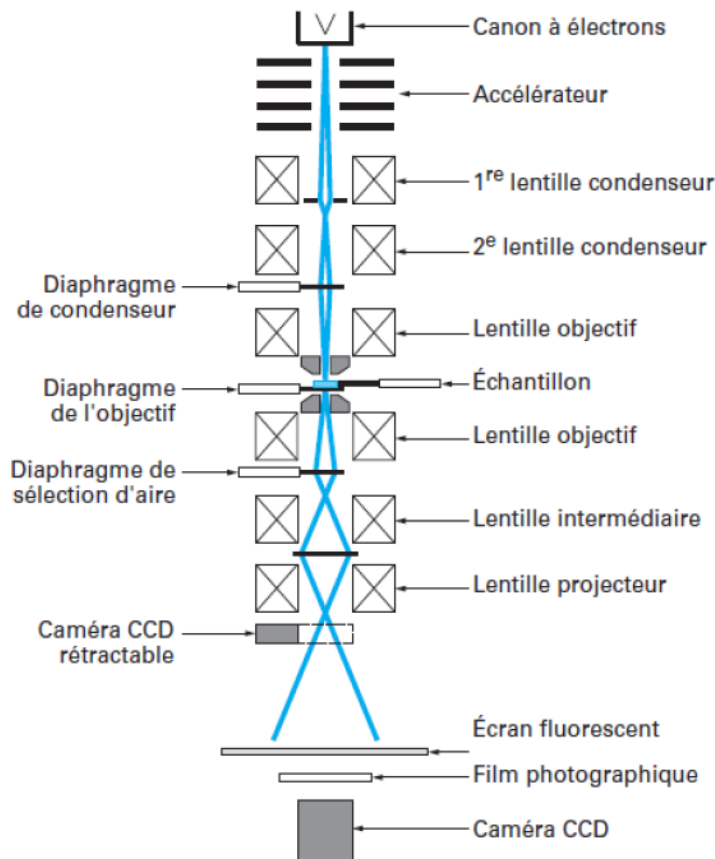


Figure 2.9 : Présentation des différentes composantes du MET [Karlik et Jouffrey (2008)].

Avant toute observation MET, il est important de vérifier le bon alignement des différents éléments de la colonne optique afin de les régler en cas de problème puisque le microscope électronique est soumis à plusieurs contraintes (aberrations sphérique et chromatique, artefacts, défocalisation, etc.). Il est aussi nécessaire de faire des réglages spécifiques de l'alignement lors du changement du mode d'observation afin d'être dans les meilleures conditions d'observations.

Le MET JEOL JEM 2100F possède un canon à électrons à effet de champ qui présente une bonne brillance et une source très ponctuelle. Une fois émis par ce canon, les électrons sont accélérés par l'application d'une tension de 200 kV. Le faisceau d'électrons émis est focalisé à

l'aide des lentilles condenseurs sur l'échantillon à observer. L'interaction des électrons émis avec l'échantillon engendrent différents rayonnements (rayons X, électrons Auger, mais aussi électrons secondaires ou rétrodiffusés) dont la détection est l'objet de la microscopie analytique [Williams et Carter (2009), Ayache *et al.* (2010), Esnouf (2011)]. Si l'échantillon est suffisamment fin, le faisceau d'électrons le traverse et est diffusé par les atomes de l'échantillon soit de manière élastique, soit de manière inélastique (avec perte d'énergie). Après la traversée de l'échantillon, on distingue les électrons transmis et les électrons diffractés qui ont subi une déviation de leur trajectoire. A partir de ces électrons diffractés, une figure de diffraction peut être obtenue et permet d'étudier la cristallographie de l'échantillon. La principale lentille est la lentille objectif qui forme la première image agrandie de l'objet. Cette image est ensuite agrandie à l'aide des lentilles intermédiaires et les lentilles projectives permettent la projection de l'image agrandie de l'objet sur l'écran fluorescent. Cette image est enregistrée à l'aide de la caméra GATAN Ultrascan 1000. Pour ce MET équipé d'une pièce polaire ultra haute résolution (UHR), la résolution ponctuelle est de 0,19 nm alors que l'information limite est de 0,10 nm. Le traitement de toutes ces données est réalisé à l'aide du logiciel Digital Micrograph fourni par la société GATAN.

2.3.3. Mode imagerie conventionnelle

La formation des images MET en mode conventionnel est réalisée par sélection des électrons transmis ou diffractés grâce à l'insertion d'un diaphragme objectif. A l'aide de ce diaphragme objectif, il est possible de sélectionner uniquement les électrons du faisceau transmis et d'arrêter les électrons des faisceaux diffractés. Il s'agit du mode champ clair (Figure 2.10) où seul le faisceau transmis contribue à la formation de l'image alors que les zones en condition de diffraction dans l'échantillon apparaissent sombres sur l'image. Dans le cas où un unique faisceau diffracté est sélectionné, on obtient une image en mode champ sombre où les parties du cristal en position de diffraction pour ce faisceau apparaissent claires sur un fond sombre.

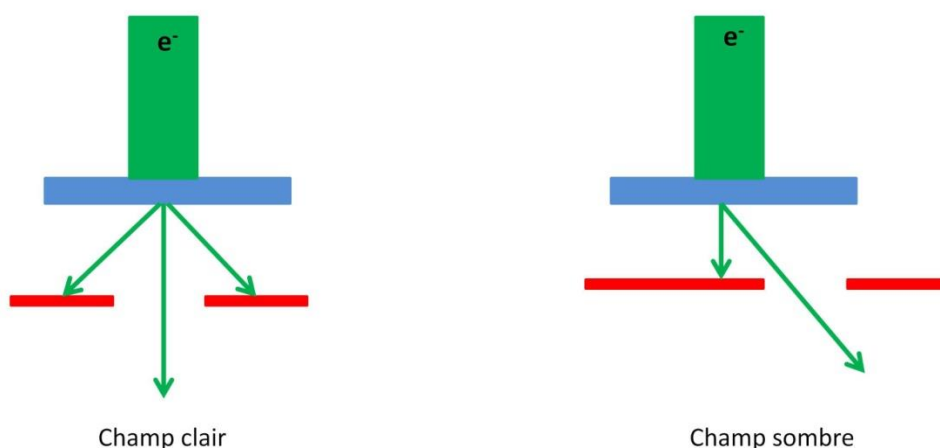


Figure 2.10 : Représentation schématique du mode conventionnel en imagerie MET.

En outre, le contraste de l'image dépend de plusieurs paramètres comme l'épaisseur de la zone observée, l'orientation du cristal ainsi que du numéro atomique des éléments présents dans l'échantillon. En effet, les électrons qui traversent l'échantillon peuvent subir des chocs élastiques, être déviés aux grands angles et ne pas être détectés. Cette probabilité de subir un choc élastique augmente avec le numéro atomique Z et avec l'épaisseur. Ainsi, les zones comportant des éléments avec un numéro atomique Z plus élevé apparaissent plus sombres par rapport à celles riches en éléments à faible numéro atomique Z . De même, les zones plus épaisses apparaissent plus sombres et les zones minces plus claires.

2.3.4. Mode microscopie électronique en haute résolution (METHR)

La microscopie électronique en transmission à haute résolution est une technique remarquable qui permet de visualiser la matière cristallisée à l'échelle atomique. Ce mode d'imagerie est basé sur l'utilisation d'un diaphragme objectif qui sélectionne simultanément le faisceau transmis et les faisceaux diffractés qui sont orientés en axe de zone comme le montre la figure 2.11. Une figure d'interférences entre ces différents faisceaux est alors obtenue [Williams et Carter (2009)]. Si la zone étudiée est suffisamment mince, le contraste de l'image peut être directement corrélé à la projection des colonnes atomiques de l'échantillon.

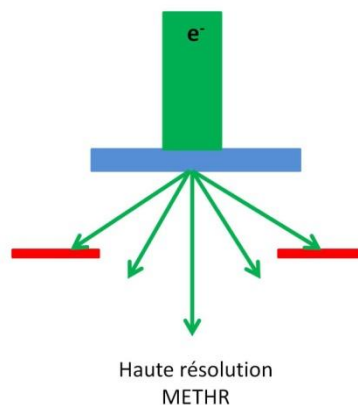


Figure 2.11 : Représentation schématique du mode haute résolution en imagerie MET.

Afin d'interpréter l'image haute résolution obtenue, une simulation de la figure d'interférences est essentielle. Elle peut être réalisée à l'aide du logiciel JEMS (Java Electron Microscopy Software) [Stadelmann (1999)].

Après comparaison entre les images obtenues par le MET à haute résolution et les simulations réalisées avec le logiciel JEMS, plusieurs informations sur l'organisation cristalline ainsi que sur la présence d'éventuels défauts (joints de grains, dislocations, ...) peuvent être obtenues. En outre, le procédé de transformée de Fourier a été appliqué sur les images METHR. Ce procédé est basé sur l'application d'une transformée de Fourier rapide (FFT) sur une zone sélectionnée de l'image pour obtenir une figure proportionnelle à l'intensité des faisceaux diffractés avec les informations associées comme la structure cristalline. Le METHR est un outil très important qui permet de comprendre les structures produites par la co-pulvérisation GLAD. La combinaison de ces résultats avec la simulation permet d'identifier les différentes

phases cristallines qui existent dans le film. L'observation des zones en condition de diffraction et la détermination des axes de zone (orientation de haute symétrie) dans les cristaux sont importantes puisqu'elles permettent de connaître l'organisation de la matière cristallisée.

2.3.5. Microscopie électronique en transmission en mode balayage (STEM)

Avec ce MET, il est aussi possible de travailler en mode balayage. Le système devient alors un microscope électronique en transmission à balayage (ou STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy).

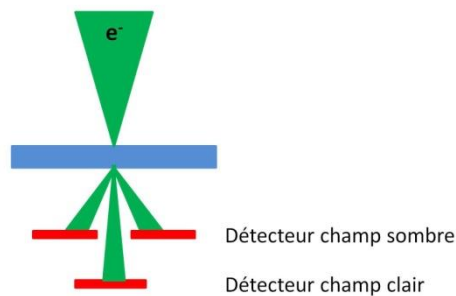


Figure 2.12 : Représentation schématique du mode STEM.

Contrairement au mode MET conventionnel où l'échantillon est irradié par un faisceau d'électrons parallèles, le mode STEM consiste à condenser un faisceau focalisé en une sonde très fine (taille comprise entre 0,2 et 2 nm) à l'aide des lentilles défléctrices et à balayer la surface d'intérêt de l'échantillon point par point. Les détecteurs en champ clair ou champ sombre collectent les électrons transmis ou diffusés (Figure 2.12). Dans ce second cas et pour des angles suffisamment élevés, le contraste obtenu est relié au numéro atomique [Browning *et al.* (1993)].

2.3.6. Analyse dispersive en énergie (EDX) liée au MET

Un détecteur de type BRUKER Quantax XFlash 5030T SDD est installé sur le MET JEOL JEM 2100F afin de réaliser des analyses dispersives en énergie EDX. L'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon provoque une ionisation des atomes de l'échantillon. Les atomes ionisés se désexcitent et émettent des rayons X [Ruste (2009)]. Ces rayons X sont émis sous une énergie bien définie caractéristique de la nature chimique de l'échantillon, ce qui permet d'effectuer une analyse chimique élémentaire. Différentes méthodes de quantification peuvent être utilisées afin d'obtenir une composition élémentaire des échantillons. Dans notre cas, l'analyse élémentaire de ces échantillons est réalisée en utilisant non plus la méthode ZAF mais la méthode de quantification Cliff-Lorimer, très largement privilégiée en MET. L'épaisseur des échantillons analysés au MET étant très faible, la rétrodiffusion et la correction d'absorption sont bien moindres. Cette méthode de quantification dépend de plusieurs paramètres (épaisseur traversée, densité, nombre de coups, etc. [Hoeft et Schwarb (1988)]).

La quantification via la méthode Cliff-Lorimer étudie aussi le rapport des intensités de chaque élément qui existe dans l'échantillon. Par exemple, si la zone analysée contient deux éléments A et B dont l'intensité de leurs rayonnements est I_A et I_B , les titres massiques de chaque élément C_A et C_B sont déterminés grâce à la formule suivante :

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (2.4)$$

Avec k_{AB} le coefficient de Cliff-Lorimer ou k-facteur. Ces coefficients sont tabulés et déterminés par le logiciel de quantification des spectres et changent avec la tension d'accélération appliquée.

En combinant le mode STEM avec la technique d'analyse chimique EDX, le faisceau peut balayer une surface bien définie, ce qui permet d'obtenir une cartographie élémentaire de cette zone. La quantité de photons X analysés sur chaque pixel étant généralement insuffisante pour donner une quantification précise pour chaque pixel de cette zone, il est préférable de faire un assemblage des pixels par 2, 4 ou plus ce qui permet d'avoir une vue globale de la quantification. Il est aussi possible avec cette combinaison entre STEM et EDX de réaliser une analyse chimique élémentaire sur une ligne prédéfinie afin d'obtenir un profil de la composition élémentaire le long de cette ligne.

Il faut aussi noter que la quantification des mesures obtenues par EDX surtout avec les échantillons déposés sur un substrat de silicium n'est pas absolue car la présence du silicium entraîne une fluorescence importante qui modifie l'intensité des spectres et rend la quantification moins précise de quelques pourcents.

3. Caractérisation électrique

Durant cette thèse, tous les échantillons élaborés pour chaque système étudié ont été analysés à l'aide de la méthode de van der Pauw afin de mesurer leur résistivité électrique [van der Pauw (1958)]. L'évolution de cette résistivité électrique a été étudiée en fonction des conditions d'élaboration (pression, intensité de courant, épaisseur).

3.1. Mesures de résistivité électrique

La méthode de van der Pauw se base sur la mesure de la résistivité électrique à l'aide de quatre pointes (1, 2, 3, 4) recouvertes d'or qui doivent être mises en contact avec la surface de l'échantillon comme le présente la figure 2.13. Entre les pointes 1 et 2, un courant continu (en A) I_{12} ($I_{12} < (200 R)^{1/2}$ avec R : résistance de l'échantillon en Ω) est appliqué avec une mesure de tension (en V) entre les pointes 3 et 4 et inversement. Ensuite, le courant est appliqué entre les pointes 2 et 3 et la tension est mesurée entre les pointes 1 et 4 et inversement. Ensuite, le courant est appliqué entre les pointes 2 et 3 et la tension est mesurée entre les pointes 1 et 4 et inversement.

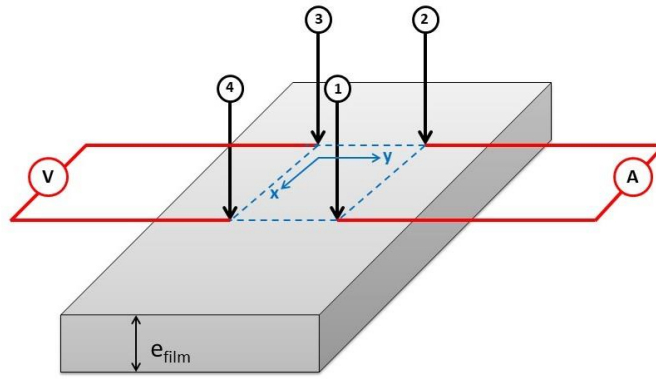


Figure 2.13 : Représentation schématique du principe de mesure de résistivité électrique par la méthode de van der Pauw (quatre pointes).

Le film est caractérisé par deux résistances caractéristiques R_A et R_B (en Ω) déterminées par les expressions :

$$R_A = \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad \text{et} \quad R_B = \frac{V_{14}}{I_{23}} \quad (2.5)$$

La résistivité électrique peut être mesurée lorsque la résistance surfacique R_s (Ω/\square) est obtenue. Cette résistance est en relation avec les deux résistances caractéristiques du film R_A et R_B et est déterminée par l'équation de van der Pauw [van der Pauw (1958)] :

$$e^{-\frac{\pi R_A}{R_s}} + e^{-\frac{\pi R_B}{R_s}} = 1 \quad (2.6)$$

La résistivité électrique ($\Omega.m$) peut alors être calculée si l'épaisseur du film analysé e_{film} (m) est connue en utilisant la formule suivante :

$$\rho = R_s \times e_{film} \quad (2.7)$$

Pour déterminer la résistivité ρ , on doit déterminer la valeur de f (facteur de correction de van der Pauw) à l'aide de R_A et R_B :

$$f = 1 - \left[\frac{(R_A - R_B)}{(R_A + R_B)} \right]^2 \times \left[\frac{\ln 2}{2} - \frac{(R_A - R_B)}{(R_A + R_B)} \right]^2 \times \left[\frac{\ln(2)^2}{4} - \frac{\ln(2)^3}{12} \right] \quad (2.8)$$

Et on obtient finalement :

$$\rho = \frac{\pi e_{film}}{\ln 2} \times \left(\frac{R_A + R_B}{2} \right) \times f \quad (2.9)$$

Un développement limité du facteur de correction de van de Pauw n'est valable que si les deux résistances caractéristiques R_A et R_B sont suffisamment proches.

Si $R_A = R_B = R$, la résistivité électrique peut s'écrire dans ce cas de la façon suivante :

$$\rho = \frac{\pi e_{film}}{\ln 2} \times R \quad (2.10)$$

Et la résistance surfacique s'écrit sous la forme :

$$R_s = \frac{R \pi}{\ln 2} \quad (2.11)$$

3.2. Anisotropie électrique

La technique de van der Pauw permet aussi de déterminer les propriétés d'anisotropie électrique de chaque échantillon avec une procédure originale proposée par Bierwagen *et al.* [Bierwagen *et al.* (2004)] qui consiste à déterminer les composantes du tenseur de résistivité électrique qui permettent de définir l'anisotropie électrique $A = \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{yy}}$. (2.12)

Chaque échantillon peut être caractérisé par un tenseur de conductivité électrique σ qui peut être présenté sous la forme suivante :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

Où σ_{xx} et σ_{yy} ($S.m^{-1}$) sont les conductivités principales dans les directions x et y du plan bidimensionnel (2D).

Pour déterminer les composantes du tenseur de conductivité, il faut tout d'abord mesurer les résistances R_{xx} (Ω) et R_{yy} (Ω) à l'aide des expressions suivantes :

$$R_{xx} = \frac{R_{13,24} + R_{31,42}}{2} = \frac{V_{13} + V_{31}}{I_{24} + I_{42}} \quad (2.14)$$

$$R_{yy} = \frac{R_{12,43} + R_{21,34}}{2} = \frac{V_{43} + V_{34}}{I_{12} + I_{21}} \quad (2.15)$$

V_{13} : tension mesurée entre les pointes 1 et 3 en contact avec la surface (V),

V_{43} : tension mesurée entre les pointes 4 et 3 en contact avec la surface (V),

I_{24} : courant circulant entre les pointes 2 et 4 en contact avec la surface (A),

I_{12} : courant circulant entre les pointes 1 et 2 en contact avec la surface (A).

A l'aide de ces données, la résistivité électrique moyenne peut être calculée en se basant sur le théorème de van der Pauw [van der Pauw (1958)] :

$$e \frac{-\pi e_{film} R_{xx}}{\rho} + e \frac{-\pi e_{film} R_{yy}}{\rho} = 1 \quad (2.16)$$

L'anisotropie électrique de l'échantillon étudié peut être déterminée à partir de l'expression de l'anisotropie A_{vdP} :

$$A_{vdP} = \frac{R_{yy}}{R_{xx}} = \frac{\sum_{n=i} [n \sinh(\sqrt{A_{eff}^{-1}} \pi n)]^{-1}}{\sum_{n=i} [n \sinh(\sqrt{A_{eff}} \pi n)]^{-1}} \quad (2.17)$$

Avec n : nombre d'itérations.

Cette équation est utilisée afin de calculer l'anisotropie effective A_{eff} qui tient compte de l'anisotropie électrique et de la géométrie de la surface obtenue par les pointes en contact avec l'échantillon. Elle s'exprime sous la forme suivante :

$$A_{eff} = A \left(\frac{L_x}{L_y} \right)^2 \quad (2.18)$$

L_x : distance entre deux pointes en contact suivant la direction x (cm),

L_y : distance entre deux pointes en contact suivant la direction y (cm).

A partir de cette équation, l'anisotropie électrique peut être déduite et écrite sous cette forme :

$$A = A_{eff} \cdot \left(\frac{L_y}{L_x} \right)^2 = \frac{\rho_{yy}}{\rho_{xx}} = \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{yy}} \quad (2.19)$$

Les composantes du tenseur de résistivité électrique sont :

$$\rho_{xx} = \frac{1}{\sigma_{xx}} = \rho \sqrt{A}^{-1} \quad \rho_{yy} = \frac{1}{\sigma_{yy}} = \rho \sqrt{A} \quad (2.20)$$

où ρ_{xx} ($\Omega.m$) et ρ_{yy} ($\Omega.m$) sont les résistivités électriques dans les directions x et y respectivement dans un plan bidimensionnel.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, une description générale de l'élaboration des films bicomposants GLAD a été donnée avec les éléments utilisés, la nature des substrats et leur préparation. Les paramètres expérimentaux (pression, courant appliqué sur les cibles, angle α d'inclinaison du substrat, etc.) sont les éléments essentiels qui ont été éventuellement modifiés lors de l'élaboration afin de comprendre l'évolution de la structure de ces films. Les techniques de caractérisation ont été décrites en détails avec les différents paramètres utilisés.

5. Références

- [Ayache *et al.* (2010)] J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, D. Laub, The different observation modes in electron microscopy (SEM, TEM, STEM), In: Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy. Springer, New York, NY (2010) 33-55
https://doi.org/10.1007/978-0-387-98182-6_3
- [Bierwagen *et al.* (2004)] O. Bierwagen, R. Pomraenke, S. Eilers, W.T. Masselink, Mobility and carrier density in materials with anisotropic conductivity revealed by van der Pauw measurements, *Phys. Rev. B.* 70 (2004) 165307-165312
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.165307>
- [Browning *et al.* (1993)] N. Browning, M. Chisholm, S. Pennycook, Atomic-resolution chemical analysis using a scanning transmission electron microscope, *Nature* 366 (1993) 143-146
<https://doi.org/10.1038/366143a0>
- [Castaing (1960)] R. Castaing, *Advances in electronics and electron physics*, C. Masson, NY Academic Press (1960).
- [Epp (2016)] J. Epp, X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization, *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods* (2016) 81-124
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>
- [Esnouf (2011)] C. Esnouf, *Caractérisation microstructurale des matériaux : analyse par des rayonnements X et électronique*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne (2011).
- [Hirsch *et al.* (1965)] P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley, M.J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, London: Butterworth (1965).
- [Hoeft et Schwarb (1988)] H. Hoeft, P. Schwarb, Investigations towards optimizing EDS analysis by the Cliff-Lorimer method in scanning - transmission electron microscopy, *X-Ray spectrometry*, 17 (1988) 201-208
<https://doi.org/10.1002/xrs.1300170509>
- [Karlik et Jouffrey (2008)] M. Karlik, B. Jouffrey, *Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope, échantillons et diffraction*, *Techniques de l'ingénieur* (2008) 134-149
- [McMullan (1995)] D. McMullan, *Scanning electron microscopy 1928–1965*, *Scanning* 17 (1995) 175-185
<https://doi.org/10.1002/sca.4950170309>
- [Newbury (1999)] D.E. Newbury, Standardless quantitative electron-excited X-ray microanalysis by energy-dispersive spectrometry: what is its proper role?, *Microsc. Microanal.* 4 (1999) 585-597
<https://doi.org/10.1017/S1431927698980564>
- [Paqueton et Ruste (2006)] H. Paqueton, J. Ruste, *Microscopie électronique à balayage, Principe et équipement*, *Techniques de l'ingénieur* (2006) 865-880

- [Ruste (2009)] J. Ruste, Microanalyse X par sonde électronique - Principe et instrumentation, Techniques de l'ingénieur (2009)
- [Stadelmann (1999)] P. Stadelmann JEMS—EMS Java Version CIME-EPFL, Lausanne, Switzerland (1999).
- [Top (2011)] M.K. Top, Analyse des modèles résine pour la correction des effets de proximité en lithographie optique, Thèse CIFRE, Université de Grenoble (2011).
- [Van Borm et Adams (1991)] W.A. Van Borm, F.C. Adams, A standardless ZAF correction for semi-quantitative electron probe microanalysis of microscopical particles, X-Ray spectrometry 20 (1991) 51-62
<https://doi.org/10.1002/xrs.1300200204>
- [van der Pauw (1958)] L.J. van der Pauw, A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, Philips Res. Rep. 13 (1958) 1-9
- [Williams et Carter (2009)] D.B. Williams, C.B. Carter, Transmission Electron Microscopy, Springer, Plenum (2009).

Chapitre 3 : Synthèse des articles

Chapitre 3 : Synthèse des articles	66
1. Effet de la nature du second élément.....	66
2. Effet de l'épaisseur.....	70
3. Effet de la pression.....	72
4. Effet de la rotation du substrat autour de sa normale	75

Articles

- 1. Article 1 :** Microstructural analysis and electrical behaviours of co-sputtered W–Ag thin films with a tilted columnar architecture, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 54 (2021) 255304-9.
- 2. Article 2 :** Structural and electrical properties of nanocolumnar W-Mo thin films with a Janus-like structure, *Surf. Coat. Technol.* 448 (2022) 128928-10.
- 3. Article 3 :** Ballistic and thermalized regimes to tune structure and conducting properties of W-Mo thin films, *Vacuum* 204 (2022) 111347-10.
- 4. Article 4 :** Oblique angle co-deposition of nanocolumnar tungsten thin films with two W sources: Effect of pressure and target current, *Mater. Chem. Phys.* 281 (2022) 125864-11.
- 5. Article 5 :** Checkerboard-like structure in columnar W-Mo thin films, *Funct. Mater. Lett.* 6 (2022) 2251043-5.

Chapitre 3 : Synthèse des articles

Les films élaborés en co-GLAD sont de plus en plus convoités grâce à leurs nouvelles architectures prometteuses et à leurs propriétés élargies pour différents types d'applications. Cette thèse s'inscrit dans la continuité des travaux de thèse de Raya El Beainou [El Beainou (2019)], basée sur l'étude des films W-Cu élaborés par co-GLAD et l'évolution de certaines de leurs propriétés physiques. Ainsi, une variation systématique de différents paramètres de dépôt tels que la pression de travail, l'épaisseur des films déposés et/ou les intensités du courant des cibles avait permis de relier certaines caractéristiques structurales et morphologiques aux propriétés électriques, notamment la résistivité et l'anisotropie. En outre, une structure Janus avait été obtenue sous certaines conditions spécifiques (et plus particulièrement sous faible pression de travail).

Dans ce travail de thèse, nous avons souhaité poursuivre cette approche et nous intéresser aux conditions d'obtention d'une structure Janus. Celle-ci ayant déjà été obtenue dans le cas de films W-Cu, l'élément W est choisi comme élément fixe pour l'étude de différents systèmes. Ce choix s'explique par sa structure colonnaire bien définie systématiquement obtenue quand il est élaboré seul, contrairement au cuivre. Trois systèmes de films minces W-W, W-Ag et W-Mo sont élaborés dans les mêmes conditions générales de dépôt afin de comparer les résultats produits avec ceux du système W-Cu. Ceci permet de mieux comprendre les résultats acquis et surtout de tenter d'extrapoler le mécanisme de dépôt des films d'une manière générale pour d'autres éléments. Tous les films sont préparés par codéposition en mode GLAD avec le même angle d'incidence $\alpha = 80^\circ$, sous atmosphère d'argon et déposés sur le même type de substrat (silicium et verre). Une intensité de courant fixe est appliquée sur la cible principale de W et une intensité variable pour la seconde cible (W, Mo, Ag). Cette variation de l'intensité de courant influe indirectement sur le rendement de pulvérisation des éléments déposés ainsi que sur l'appareillage (une valeur limite est appliquée afin d'éviter d'endommager l'appareil). Outre l'élément choisi pour la seconde cible, la variation de plusieurs paramètres de dépôts (pression, épaisseur, angle ϕ) a été étudiée afin de mieux comprendre les spécificités de ce type de films et l'évolution de leurs différentes propriétés. Cette synthèse se décline en quatre parties qui chacune étudie le changement d'un paramètre et son effet sur les différentes propriétés des films élaborés.

1. Effet de la nature du second élément

Une première étude est réalisée sur les films W-Ag (article 1) et W-Mo (article 2) dans le but de former une structure Janus à base de tungstène. La spécificité de ces deux systèmes consiste dans le fait qu'ils présentent un caractère d'immiscibilité différent. Ainsi, les éléments W et Ag sont immiscibles alors que W et Mo sont miscibles entre eux. Ces deux systèmes permettent de vérifier si le caractère d'immiscibilité est un facteur important pour le choix des éléments pouvant former ensemble une structure Janus. De plus, une étude structurale et électrique est accomplie pour chaque système (W-Ag et W-Mo) afin d'étudier l'évolution des différentes propriétés structurales et électriques de ces films avec la variation du courant appliqué sur la seconde cible (Ag ou Mo). Le tableau 3.1 synthétise les différents paramètres utilisés lors du dépôt des deux systèmes.

Système	Caractère	Intensité de courant cible 1 (mA)	Intensité de courant cible 2 (mA)	Epaisseur (nm)	Pression (Pa)
W-Ag (W-Ag #1)	Immiscible	140 (W)	10-80 (Ag)	300	0,33
W-Mo (W-Mo #1)	Miscible	140 (W)	10-200 (Mo)	300	0,33
W-Mo (W-Mo #6)	Miscible	50 (W)	300 (Mo)	500	0,33

Tableau 3.1 : Différents paramètres d'élaboration des deux séries de films W-Ag#1, W-Mo#1 et W-Mo#6.

Sous les conditions utilisées et indiquées dans le tableau 3.1, les deux systèmes de films présentent une morphologie similaire caractérisée par des films poreux et colonnaires. Ces colonnes sont plus ou moins inclinées, ce qui est une caractéristique générale des films élaborés avec la technique GLAD en imposant une valeur élevée de l'angle d'incidence α . Ces caractéristiques sont donc aussi observées dans le cas de nos dépôts réalisés simultanément en utilisant deux cibles métalliques différentes, disposées de façon opposée.

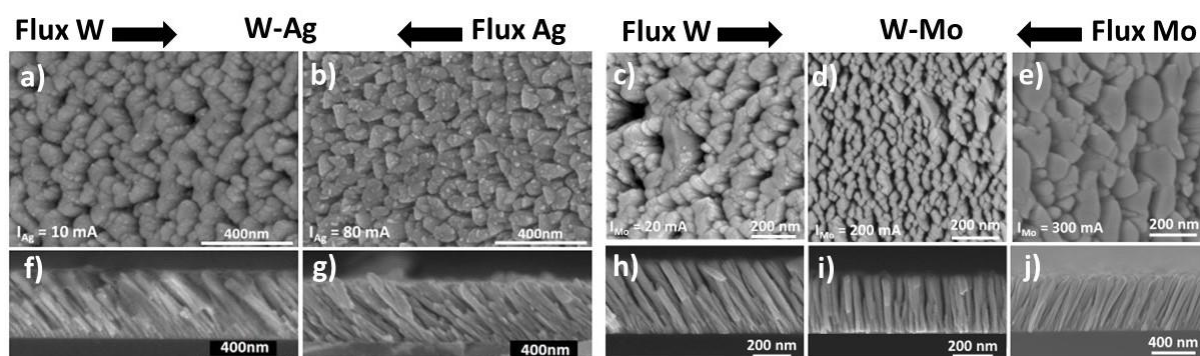


Figure 3.1 : Observations MEB des films W-Ag en surface avec les courants de la cible Ag a) $I_{Ag} = 10$ mA, b) $I_{Ag} = 80$ mA et en tranche f) et g), respectivement. Autres observations MEB des films W-Mo en surface avec les courants de la cible Mo c) $I_{Mo} = 20$ mA, d) $I_{Mo} = 200$ mA et en tranche h) et i), respectivement. Les observations MEB e) et j) présentent les films W-Mo avec un courant $I_{Mo} = 300$ mA et un courant $I_W = 50$ mA (Figure 2_article 1 - Figures 2,3_article 2).

Toutefois, certaines différences morphologiques sont mises en évidence. Ainsi, on note la présence de grains d'argent déposés à la surface des colonnes de tungstène (Figure 3.1b) ce qui n'est pas le cas pour les films W-Mo (Figure 3.1d). L'évolution de l'inclinaison des colonnes diffère avec une augmentation de l'angle β pour les films W-Ag (Figure 3.1(f,g)) alors que celui-ci diminue pour les films W-Mo jusqu'à ce que les colonnes deviennent quasi perpendiculaires à la surface du substrat (Figure 3.1(h,i)). Lorsque le courant de la cible Mo devient très élevé par rapport au courant de la cible W, les colonnes s'inclinent alors vers la cible Mo (Figure 3.1j). Ceci indique un changement d'orientation des colonnes qui peut être reliée à la dominance d'un des flux des cibles. Des analyses MEB-EDX réalisées sur les deux films permettant de comparer d'une manière qualitative la concentration atomique des deux

éléments dans le même film (W/Ag et W/Mo). Un ratio atomique quasi équivalent est obtenu dans les deux systèmes pour les courants élevés des deux cibles ($I_{Ag} = 80$ mA et $I_{Mo} = 200$ mA).

Quels que soient les différents courants appliqués sur les cibles Ag et Mo, les films présentent une bonne cristallisation avec l'apparition de plusieurs pics se référant principalement au tungstène (Figure 3.2).

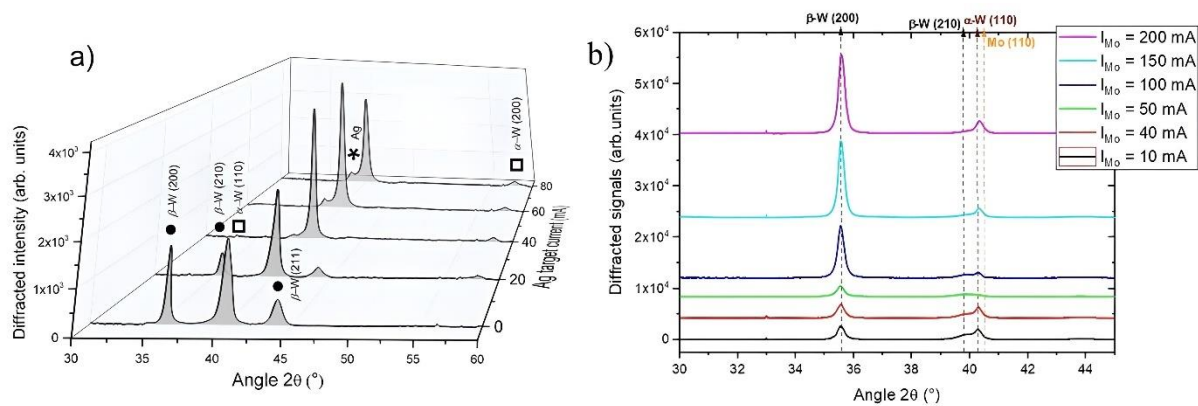


Figure 3.2 : Diffractogrammes de rayons X des systèmes de films a) W-Ag et b) W-Mo (Figure 4_article 1 - Figure 5_article 2).

Cet élément apparaît selon deux phases cristallines différentes : α -W (phase stable du W) et β -W (phase métastable du W). La proportion relative de ces deux phases varie, celles-ci pouvant coexister ou non. Cette variation dépend du courant appliqué sur les cibles et montre une évolution différente pour chaque système. Ainsi, pour les films W-Ag, une dominance de la phase β -W est notée pour les courants faibles. Puis, la phase α -W domine pour les courants élevés. Les films W-Mo présentent une faible intensité de la phase α -W, qui ne varie pas alors que la phase β -W voit son intensité augmenter avec le courant appliqué. Ceci montre que la nature du second élément codéposé avec le W influence la cristallisation de celui-ci. Si le tungstène apparaît comme étant l'élément majoritairement cristallisé, on note que des pics caractéristiques de l'élément argent sont détectés pour des courants élevés. Ceci est corrélé avec des ratios $[W]/[Ag]$ diminuant fortement. Concernant l'élément Mo, la séparation des pics DRX de Mo et de α -W est difficile car leur structure est identique et leurs paramètres de maille très proches.

Des analyses MET réalisées sur les films W-Ag et W-Mo permettent de résoudre ces difficultés en illustrant la répartition des éléments dans le film par STEM-EDX. Les films W-Ag présentent des colonnes formées de tungstène avec des grains d'argent déposés autour de ces colonnes (Figure 3.3(a-c)). Les films W-Mo présentent une structure particulièrement intéressante avec des colonnes bien définies qui contiennent les deux éléments W et Mo, séparés l'un de l'autre dans une même colonne (Figure 3.3(d-e)). Ces résultats montrent que la structure Janus est obtenue avec les deux éléments miscibles (W et Mo) alors que les éléments immiscibles choisis (W et Ag) n'ont pas permis d'obtenir cette structure. Ceci permet d'affirmer que le caractère d'immiscibilité n'est pas un facteur essentiel dans le choix des éléments à déposer ensemble pour obtenir une structure Janus.

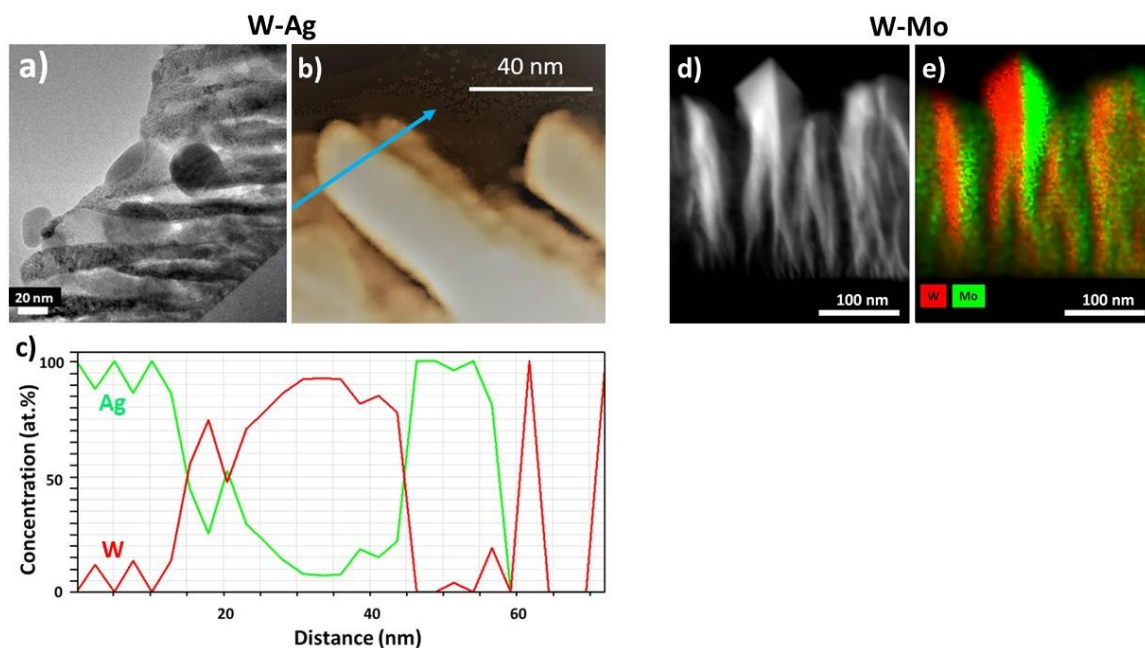


Figure 3.3 : Observations a) MET des films W-Ag b) STEM et c) analyse EDX sur une ligne pour W-Ag. Observations d) STEM champ sombre et e) STEM-EDX hypermapping des films W-Mo (Figures 5,6_article 1 - Figure 6_article 2).

En ce qui concerne l'étude électrique de ces deux systèmes, la résistivité électrique à température ambiante présente un comportement différent avec la variation du courant de la seconde cible (Ag et Mo, respectivement). Ainsi, elle diminue pour les films W-Ag alors qu'elle augmente pour les films W-Mo. Ceci peut être lié à plusieurs facteurs comme la nature des matériaux présents dans le film (l'argent étant plus conducteur que le tungstène) ainsi que leur structure cristallographique (α -W étant plus conducteur que β -W).

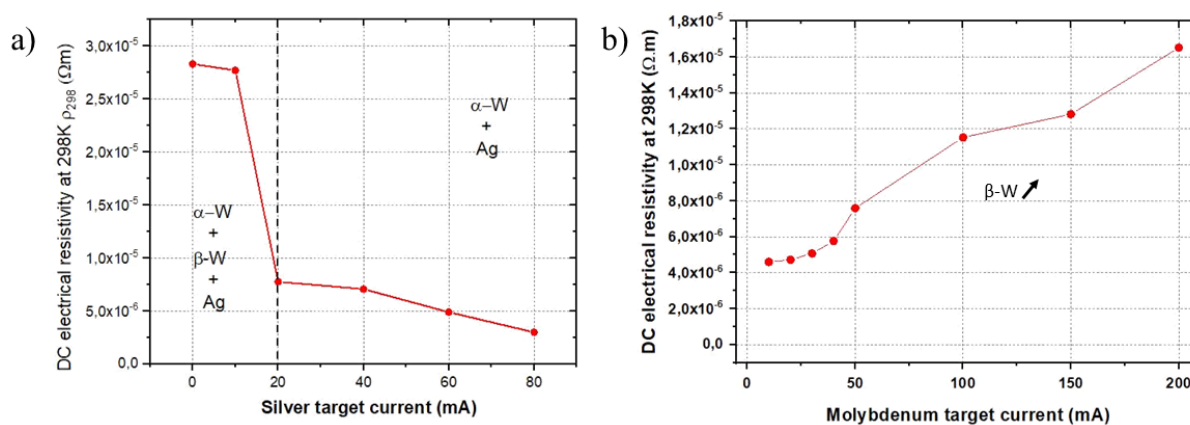


Figure 3.4 : Variation de la résistivité électrique des films a) W-Ag et b) W-Mo en fonction du courant des cible Ag et Mo, respectivement (Figure 7_article 1 - Figure 7_article 2).

L'ensemble de ces résultats montre l'influence de la nature des matériaux déposés sur les différentes propriétés morphologiques et électriques des films ainsi que la non nécessité du caractère immiscible pour obtenir la structure Janus.

2. Effet de l'épaisseur

L'effet de l'épaisseur des films W-Mo est décrit (article 2) en comparant l'évolution des propriétés structurales et électriques en fonction du courant appliqué sur la cible Mo pour deux épaisseurs (300 nm et 1 μm). Le tableau 3.2 indique les différents paramètres utilisés lors de l'élaboration des deux séries de films W-Mo.

Système	Caractère	Intensité de courant cible 1 (mA)	Intensité de courant cible 2 (mA)	Epaisseur (nm)	Pression (Pa)
W-Mo (W-Mo #1)	Miscible	140 (W)	10-200 (Mo)	300	0,33
W-Mo (W-Mo #2)	Miscible	140 (W)	10-200 (Mo)	1000	0,33

Tableau 3.2 : Différents paramètres d'élaboration des deux séries de films W-Mo#1 et W-Mo#2.

Avec la faible pression utilisée pour ces deux séries d'épaisseurs différentes, des films poreux sont obtenus avec une structure colonnaire inclinée. La variation de l'angle d'inclinaison β des colonnes présente une évolution quasi identique avec la variation du courant appliqué sur la cible Mo pour les deux épaisseurs. L'angle β diminue jusqu'à ce que les colonnes deviennent quasi perpendiculaires à la surface du substrat (Figure 3.5(c,d,g,h)). La largeur des colonnes augmente avec l'épaisseur. Cette évolution de la largeur des colonnes est clairement visible en surface avec des colonnes devenant plus anisotropes avec l'épaisseur (Figure 3.5). En outre, on note que la coalescence des colonnes est observée dans la direction perpendiculaire aux flux des particules.

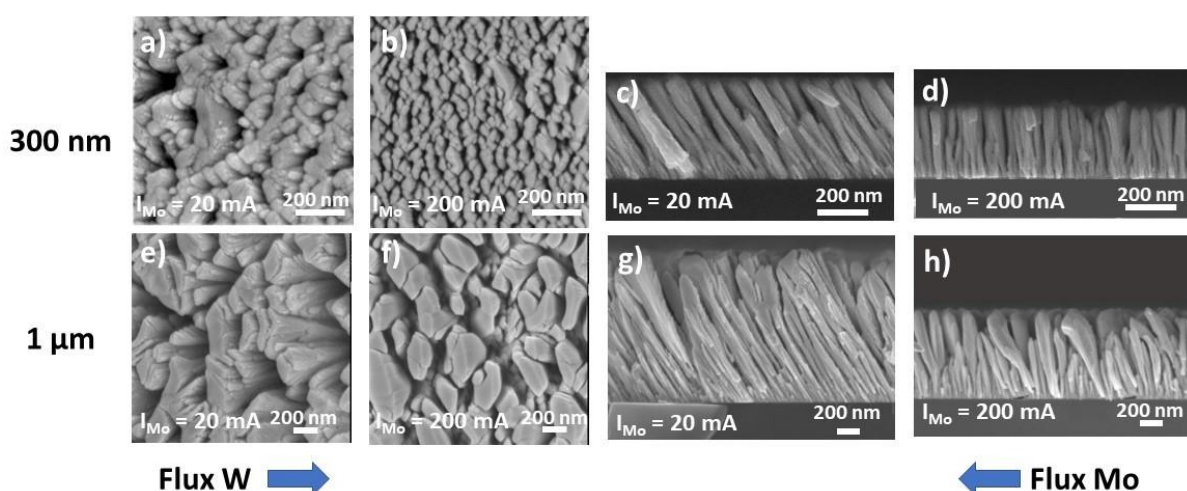


Figure 3.5 : Observations MEB en surface des films W-Mo élaborés avec un courant de la cible Mo a)

$I_{\text{Mo}} = 20 \text{ mA}$ et b) $I_{\text{Mo}} = 200 \text{ mA}$ à 300 nm, e) et f) à 1 μm , respectivement. Observations MEB en tranche des films W-Mo élaborés avec un courant de la cible Mo, c) $I_{\text{Mo}} = 20 \text{ mA}$ et d) $I_{\text{Mo}} = 200 \text{ mA}$ à 300 nm, g) et h) à 1 μm , respectivement (Figures 2,3_article 2).

La variation de l'épaisseur des films W-Mo n'affecte pas la qualité de cristallisation des films mais elle présente un effet sur leur structure cristallographique (Figure 3.6). L'épaisseur des films influe sur les formes cristallographiques majoritairement présentes (phases α -W et β -W). La phase β -W domine pour les films d'épaisseur 300 nm alors que la phase α -W est prépondérante pour les films d'épaisseur 1 μ m. La phase β -W est favorisée en début de croissance par l'effet d'ombrage [Karabacak *et al.* (2003)] alors qu'à partir de 450 nm, une évolution de la phase β vers la phase α -W plus stable a été mise en évidence [Chargui *et al.* (2020)].

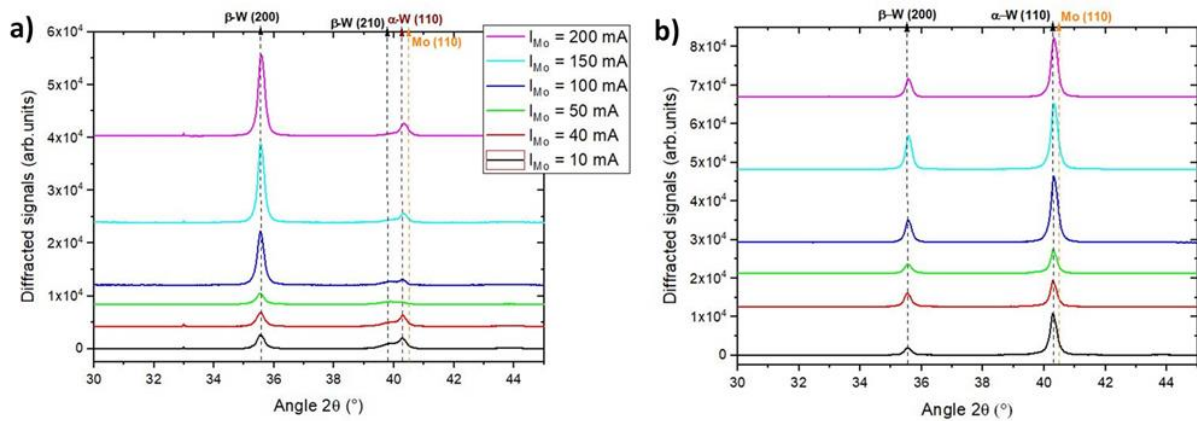


Figure 3.6 : Diffractogrammes de rayons X des films W-Mo à a) 300 nm et b) 1 μ m d'épaisseur (Figure 5_article 2).

Les propriétés électriques des films présentent le même comportement pour les deux épaisseurs (Figure 3.7). Les résistivités électriques à température ambiante montrent une croissance linéaire en fonction du courant appliqué sur la cible Mo. Toutefois, les films d'épaisseur 300 nm affichent systématiquement des valeurs de résistivité électrique plus élevées. Ceci peut être lié à la structure cristallographique qui évolue avec l'épaisseur (la phase α -W est plus conductrice que la phase β -W) mais aussi à l'épaisseur elle-même qui influe sur la résistivité électrique des films.

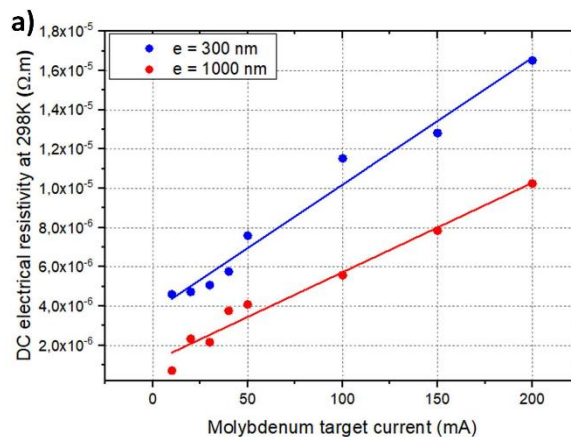


Figure 3.7 : Résistivité électrique à 298 K en fonction du courant de la cible Mo pour les films W-Mo à 300 nm et 1 μ m (Figure 7_article 2).

Tous ces résultats confirment l'effet de l'épaisseur sur les différentes propriétés des films W-Mo, tout en conservant des comportements similaires avec l'évolution du courant appliqué à la cible Mo.

3. Effet de la pression

Après l'étude de l'effet de l'épaisseur sur le comportement des films en fonction du courant de la cible Mo, une étude est réalisée sur l'effet de la pression sur les films W-Mo (article 3) et W-W (article 4). Deux régimes différents ont été étudiés : le régime balistique ($p = 0,33$ Pa) et le régime thermalisé ($p = 1,5$ Pa). Cette étude est effectuée pour deux systèmes : W-Mo et W-W. La série W-W permet de différencier l'effet apporté par la nature de la seconde cible métallique. Le tableau 3.3 présente les paramètres utilisés durant la préparation de ces quatre séries d'échantillons de W-Mo et W-W.

Système	Caractère	Intensité de courant cible 1 (mA)	Intensité de courant cible 2 (mA)	Epaisseur (nm)	Pression (Pa)
W-Mo (W-Mo #1)	Miscible	140 (W)	10-200 (Mo)	300	0,33
W-Mo (W-Mo #3)	Miscible	140 (W)	10-200 (Mo)	300	1,5
W-W (W-W #1)	Miscible	140 (W)	50-250 (W)	300	0,33
W-W (W-W #2)	Miscible	140 (W)	50-250 (W)	300	1,5

Tableau 3.3 : Différents paramètres d'élaboration de deux séries W-Mo#1 et W-Mo#3 du système W-Mo ainsi que de deux séries W-W#1 et W-W#2 du système W-W.

Tout d'abord, il est vérifié à quel régime correspond la pression imposée durant la déposition, deux régimes différents (balistique et thermalisé) étant souhaités. Des calculs permettant de déterminer le degré de thermalisation en fonction de la pression sont réalisés, les pourcentages de particules balistiques et thermalisées étant ensuite déterminés (Figure 3.8).

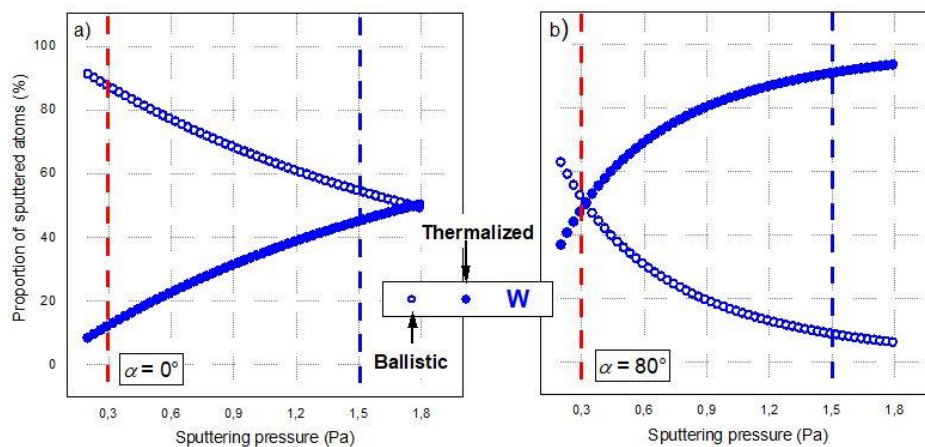


Figure 3.8 : Pourcentages de flux balistique et thermalisé des atomes de W en fonction de la pression pour les films W-Mo avec un angle oblique a) $\alpha = 0^\circ$ et b) $\alpha = 80^\circ$ (Figure 1_article 3).

L'influence de la pression et de l'angle d'incidence α est vérifiée sur la prépondérance des régimes pour les deux éléments W et Mo. Considérons le cas du W sous incidence normale (Figure 3.8a). Pour les deux pressions utilisées (0,33 et 1,5 Pa), le régime est principalement balistique. La transition d'une incidence normale à une incidence oblique (Figure 3.8b) induit un régime très fortement thermalisé pour la pression élevée (1,5 Pa) alors qu'il peut toujours être considéré comme balistique à pression faible (0,33 Pa).

Pour chaque pression et donc chaque régime, une variation du courant appliqué sur la seconde cible (Mo ou W) est imposée. Une étude structurale des films est réalisée sur les deux séries W-Mo et W-W en analysant l'effet de la pression sur les différentes propriétés structurales de ces films. Tous les films W-Mo et W-W présentent une même morphologie avec un aspect poreux et une inclinaison des colonnes sous un angle β due au phénomène d'ombrage créé par l'angle α élevé. L'angle d'inclinaison des colonnes β varie avec le courant appliqué sur la seconde cible (Mo ou W) (Figure 3.9) et diminue pour les deux types de films. Ceci est lié à l'augmentation du flux de particules Mo ou W provenant de la seconde cible avec le courant appliqué. Toutefois, cet angle diminue plus fortement pour le régime balistique. En outre, les observations de surface indiquent que la morphologie des films diffère selon le régime (Figure 3.9). Des colonnes bien définies et de forme elliptique sont observées pour le régime balistique alors qu'elles présentent une forme en chou-fleur pour le régime thermalisé. La similarité des observations pour les deux systèmes indique que ces différences morphologiques sont liées à la variation de pression, et donc à la transition entre les deux régimes.

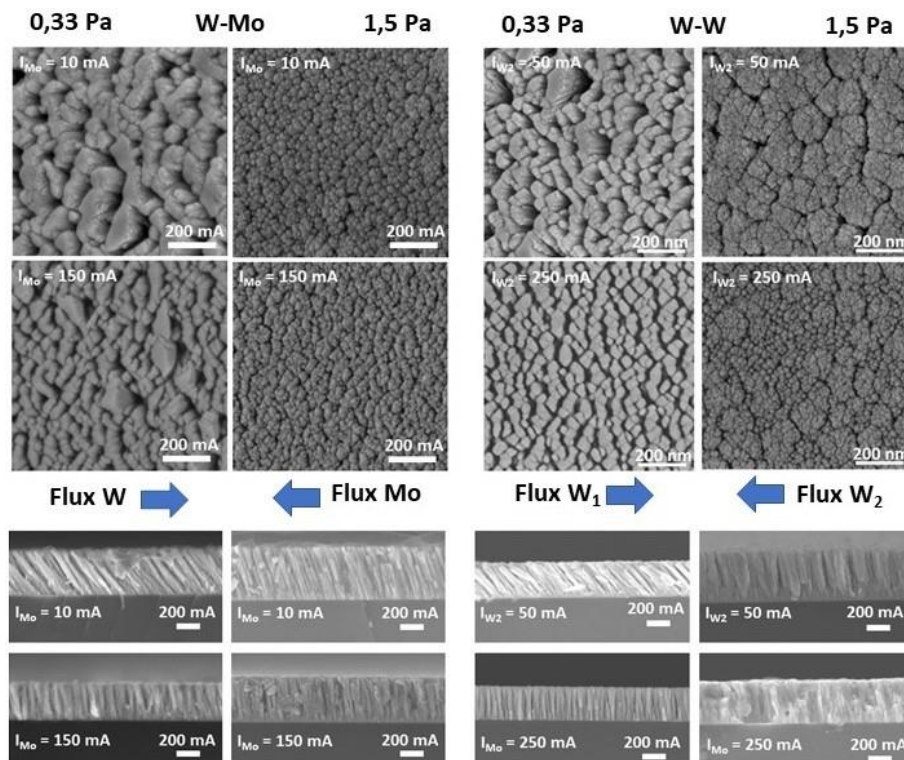


Figure 3.9 : Observations MEB en surface et en tranche des films minces W-Mo et W-W avec les pressions 0,33 et 1,5 Pa pour des courants faibles et élevés (Figures 3,4_article 3 - Figures 2,3_article 4).

En régime balistique, les diffractogrammes des deux séries de films indiquent une dominance de la phase β -W dont l'intensité des pics augmente avec le courant appliqué sur la seconde cible (Figure 3.10). Les films présentent une structure monocristalline avec une direction de croissance bien particulière selon les plans (200) de la phase β -W pour les deux séries. Ceci est confirmé par des figures de pôles obtenues par diffraction de rayons X et par les observations de microscopie électronique en transmission. En revanche, en régime thermalisé, les films présentent une mauvaise cristallisation quel que soit le courant appliqué sur la seconde cible. Ceci est lié à l'augmentation des interactions entre les particules et les atomes d'argon qui favorisent l'augmentation du degré de thermalisation. Ceci se traduit par une perte d'énergie et de faibles mobilités et diffusions de ces particules, ce qui perturbe le processus de cristallisation des films.

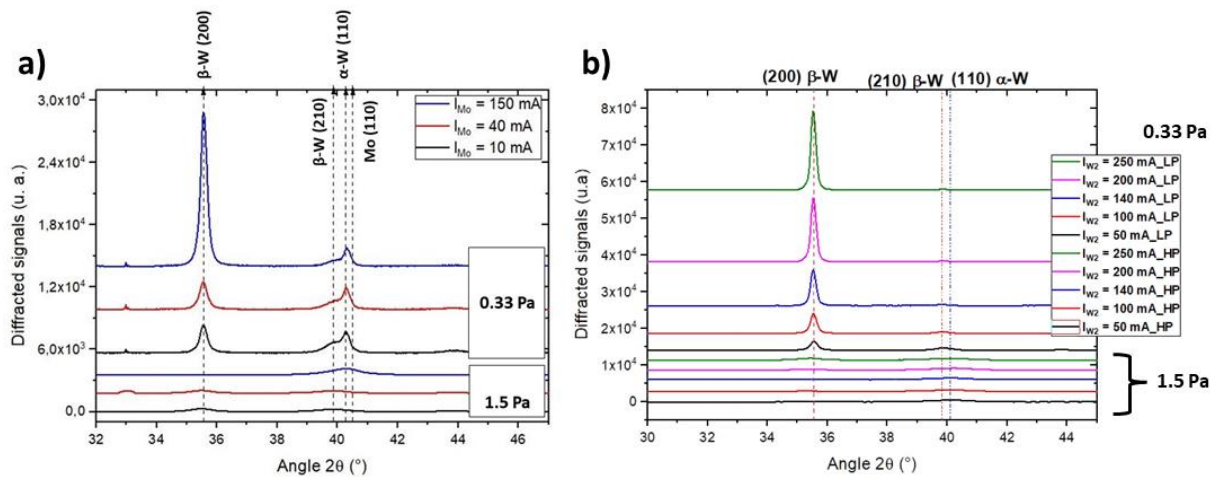


Figure 3.10 : Diffractogrammes des films a) W-Mo et b) W-W à des pressions 0,33 et 1,5 Pa (Figure 6_article 3 – Figure 4_article 4).

En ce qui concerne les propriétés électriques de ces films (Figure 3.11), la résistivité électrique à température ambiante augmente linéairement pour les deux séries préparées à basse pression (régime balistique). Ceci est lié à l'augmentation de la proportion de la phase β -W qui présente une résistivité électrique plus élevée que la phase α -W. Pour le régime thermalisé, les deux séries présentent des valeurs plus élevées que celles obtenues pour le régime balistique. Ceci peut être lié à la mauvaise cristallisation des films ainsi qu'à la morphologie des films. On note aussi que l'évolution de la résistivité électrique peut être décrite selon une loi de Nordheim corrigée [Komatsu *et al.* (1998)]. En ce qui concerne l'anisotropie électrique, celle-ci augmente avec le courant de la seconde cible dans le régime balistique alors qu'elle est stable dans le régime thermalisé. Ceci est lié à la différence de morphologie des films (anisotropie structurale). Ces résultats montrent l'importante influence de la valeur imposée pour la pression de travail qui induit des régimes majoritairement balistique ou thermalisé.

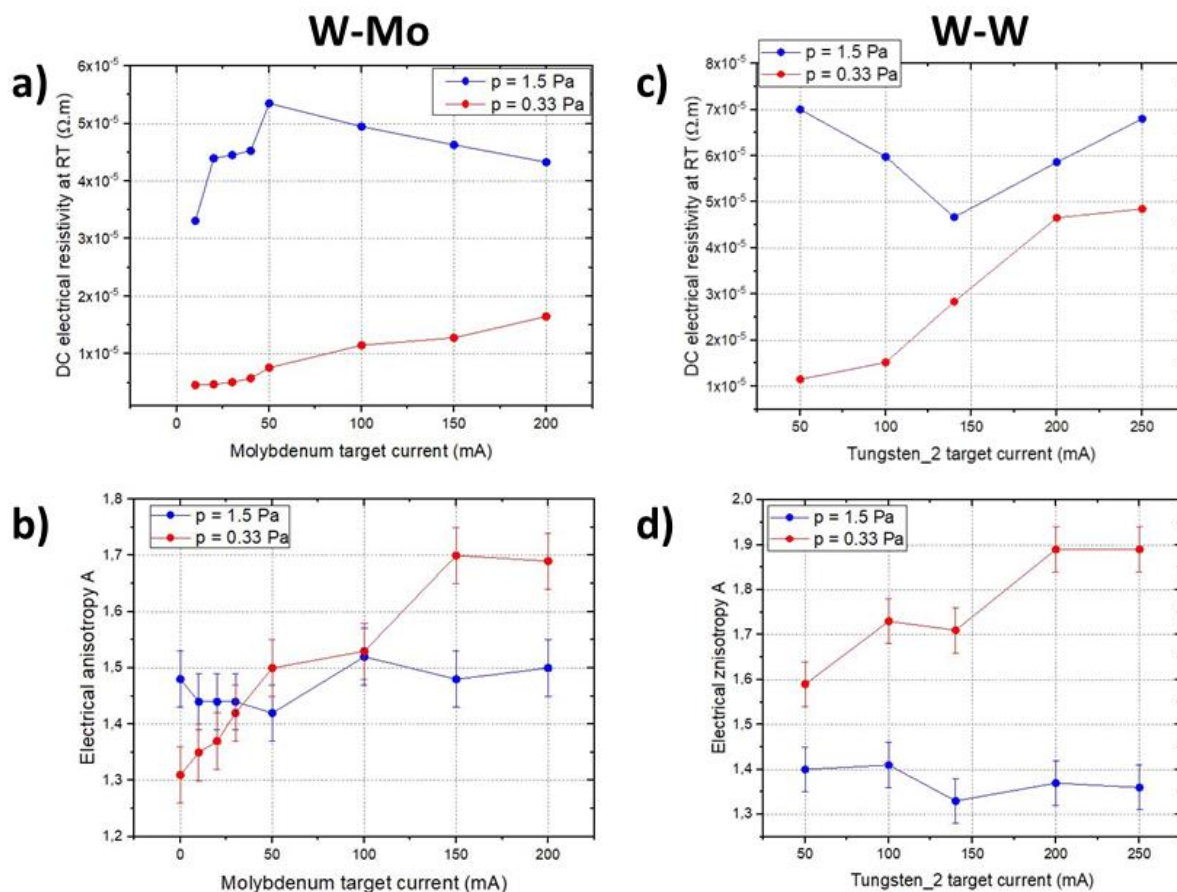


Figure 3.11 : a) Résistivité et b) anisotropie électrique des films W-Mo à 0,33 et 1,5 Pa. c) Résistivité et d) anisotropie électrique des films W-W à 0,33 et 1,5 Pa (Figure 7_article 3 – Figure 7_article 4).

4. Effet de la rotation du substrat

Dans cette dernière partie, l'effet de la modification de l'angle ϕ est étudié sur l'architecture des films W-Mo et plus particulièrement sur la conservation de la structure Janus préalablement observée (article 5). Cette structure originale avec deux éléments peut permettre un élargissement de différentes propriétés physiques pour des nouvelles applications dans plusieurs domaines. Pour cela, une rotation de 180° du substrat autour de sa normale est introduite avec un nombre de rotations qui diffère entre 1 et 7. Les positions des cibles restent identiques et la direction du flux des particules W et Mo varie à chaque rotation. Tous les films sont préparés selon les conditions décrites dans le tableau 3.4.

Système	Caractère	Intensité de courant cible 1 (mA)	Intensité de courant cible 2 (mA)	Epaisseur (nm)	Pression (Pa)	Nombre de rotations selon ϕ
W-Mo (W-Mo #5)	Miscible	140 (W)	200 (Mo)	1000	0,33	1,3,5 et 7 rotations

Tableau 3.4 : Différents paramètres d'élaboration de la série de films W-Mo#5 avec une rotation du substrat autour de sa normale de 180° .

Une étude structurale est réalisée sur des échantillons de ce système qui proposent un nombre de rotations différent effectuées lors de leur préparation. Ces films présentent une morphologie colonnaire quasi verticale avec une concentration atomique légèrement supérieure en W ($[W]/[Mo] \sim 1,4$). Les observations en tranche montrent que les rotations du substrat de 180° entraînent une asymétrie des colonnes, qui correspond à une prépondérance des zones riches en W. En vue de surface, les colonnes présentent une forme anisotrope liée au phénomène d'ombrage caractéristique des films élaborés par GLAD avec un angle α supérieur à 70° . L'augmentation du nombre de rotations entraîne une diminution de la largeur des colonnes.

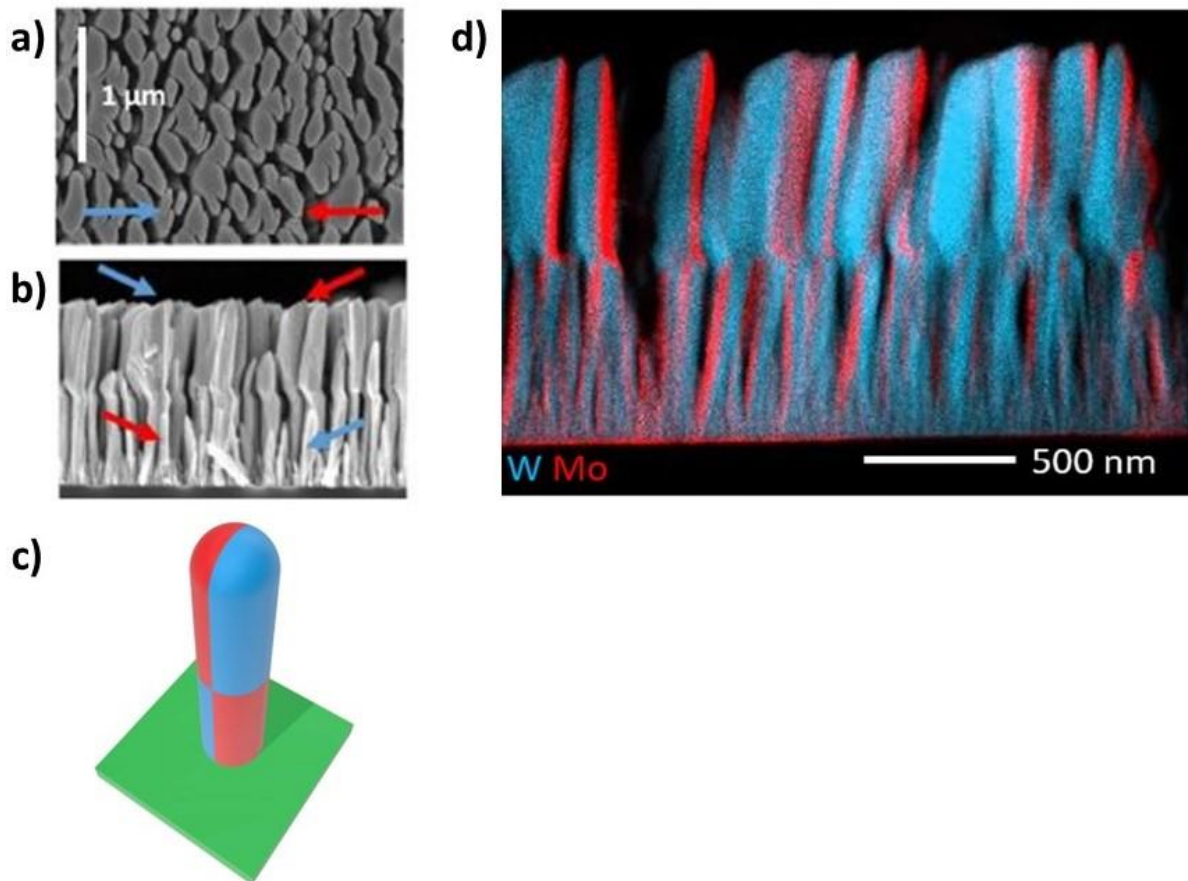


Figure 3.12 : Observations MEB a) en surface et b) en tranche des films W-Mo tournés, c) une image 3D représentative de la répartition du W et Mo dans le film et d) une observation STEM-EDX des films W-Mo tournés (article 5).

Ces observations MEB sont complétées par des observations MET réalisées sur l'échantillon élaboré avec une seule rotation du substrat (Figure 3.12). Une analyse microstructurale par METHR confirme les mêmes axes de zones avec la même direction de croissance $\langle 110 \rangle$ dans différentes zones de la même colonne. Ceci ne permet pas de différencier α -W et Mo qui présentent la même structure cubique centrée avec des paramètres de maille très proches. Toutefois, la distinction entre ces deux éléments est effectuée à partir d'analyses locales par EDX. Les deux éléments W et Mo présentent une bonne cristallisation avec une existence des deux phases du W. Ces deux phases α - et β -W coexistent dans les zones très proches du substrat (en début de croissance). Ensuite, durant la croissance, la phase α -W devient rapidement la phase majoritaire, le molybdène étant aussi cristallisé dans une même

colonne. La répartition des éléments W et Mo dans le film est clairement observée par cartographie STEM-EDX (Figure 3.12d). La structure en damier de cet échantillon indique la préservation de la structure Janus malgré l'application d'une rotation. La conservation de cette structure peut être extrapolée à plusieurs rotations. La maîtrise de ce degré de liberté supplémentaire permet de créer de nouvelles architectures en trois dimensions.

5. Références

- [Chargui *et al.* (2020)] A. Chargui, R. El Beainou, A. Mosset, S. Euphrasie, V. Potin, P. Vairac, N. Martin, Influence of thickness and sputtering pressure on electrical resistivity and elastic wave propagation in oriented columnar tungsten thin films, *Nanomaterials* 10 (2020) 81-99
<https://doi.org/10.3390/nano10010081>
- [El Beainou (2019)] R. El Beainou, Relations structure - propriétés de conduction dans des films W-Cu nanostructurés, Thèse, Université de Bourgogne Franche-Comté (2019).
- [Karabacak *et al.* (2003)] T. Karabacak, A. Mallikarjunan, J.P. Singh, D. Ye, G.C. Wang, T.M. Lu, β -phase tungsten nanorod formation by oblique-angle sputter deposition, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 3096-3098
<https://doi.org/10.1063/1.1618944>
- [Komatsu *et al.* (1998)] S.Y. Komatsu, M. Ikeda, T. Kohmoto, H. Yukimachi, Corrected Nordheim's law for aluminum base high concentration solid solutions, *Proceedings of ICAA-6 2* (1998) 867-872

Chapitre 4 : Articles produits

Chapitre 4 : Articles produits

1. **Article 1** : Microstructural analysis and electrical behaviours of co-sputtered W–Ag thin films with a tilted columnar architecture, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 54 (2021) 255304-9.
2. **Article 2** : Structural and electrical properties of nanocolumnar W-Mo thin films with a Janus-like structure, *Surf. Coat. Technol.* 448 (2022) 128928-10.
3. **Article 3** : Ballistic and thermalized regimes to tune structure and conducting properties of W-Mo thin films, *Vacuum* 204 (2022) 111347-10.
4. **Article 4** : Oblique angle co-deposition of nanocolumnar tungsten thin films with two W sources: Effect of pressure and target current, *Mater. Chem. Phys.* 281 (2022) 125864-11.
5. **Article 5** : Checkerboard-like structure in columnar W-Mo thin films, *Funct. Mater. Lett.* 6 (2022) 2251043-5.

Microstructural analysis and electrical behaviours of co-sputtered W–Ag thin films with a tilted columnar architecture

Housseem Boukhalfa¹, Valérie Potin¹ and Nicolas Martin^{2,*} 

¹ Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), UMR 6303 CNRS, Université Bourgogne Franche-Comté, 9, Avenue Alain Savary, BP 47 870, F-21078 Dijon Cedex, France

² Institut FEMTO-ST, UMR 6174 CNRS, Université Bourgogne Franche-Comté, 15B, Avenue des montboucons, 25030 Besançon Cedex, France

E-mail: nicolas.martin@femto-st.fr

Received 25 November 2020, revised 11 March 2021

Accepted for publication 29 March 2021

Published 8 April 2021



Abstract

W–Ag thin films are produced by magnetron co-sputtering technique using glancing angle co-deposition configuration. Different samples are prepared with similar conditions (same pressure, thickness and tungsten target current) but with a variable Ag target current changing from 0 to 80 mA. The effect of the Ag target current on the film structure and electrical properties is investigated using scanning and transmission electron microscopy, energy-dispersive x-ray spectroscopy, x-ray diffraction and van der Pauw technique. Thin films with inclined columns are obtained and the columns section becomes more anisotropic for the films prepared with the lowest Ag target currents. The elemental composition of the films also changes as a function of the Ag target current, varying from tungsten-rich (at low current) to homogeneous (at high current). W–Ag thin films exhibit different crystallographic structures. If the fcc Ag phase is always present, the metastable A15 β -W is pointed out only at low Ag target current while at high current, only the bcc α -W phase is present. The microstructural analysis shows that the core of the columns is formed by W while Ag covers the columns as grains. Room temperature electrical resistivity decreases with Ag target current, whereas its anisotropy decreases. This behaviour correlates with the change in the columnar cross-section morphology.

Keywords: thin films, sputtering, Ag grains, W columns, electrical resistivity, anisotropy

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

The discovery of the sputter deposition phenomenon in 1852 by Grove [1] was the starting point for thin films fabrication. Different researches have been carried out on metallic, semi-conducting or insulating thin films to characterize, understand and improve their physical and chemical properties. Many modifications have thus been proposed to obtain better thin films characteristics particularly at lower dimensions. In 1997, a breakthrough was observed as Robbie and Brett [2] proposed

a new deposition technique, namely the glancing angle deposition (GLAD). It consists in growing of thin films with an oblique angle of deposition of the incident particle flux. Modifying this incident angle, GLAD thin films can be engineered with different kinds of structures like nanopillars [3], zigzags [4], nanospirals [5] and nanorods [6]. They are used for different kinds of applications such as sensors [7], fuel cells [8] and magnetic storage media [9].

If this technique was used at first with only one source of particles (e.g. a single target in sputtering), a few studies have been developed to perform GLAD with two separated sources. Using this new configuration, namely glancing angle co-deposition (GLACD), Zhou *et al* [10] succeeded the

* Author to whom any correspondence should be addressed.

growth of Si–Ta thin films simultaneously using Si and Ta targets. Other thin films have also been produced by GLAD co-sputtering like Co–Cu [11], Si–Ag [12], W–Cu [13], Ti–Ag [14] and Ti–Cu [15]. These nanostructured thin films exhibited extended properties compared to classical coatings (without any tilt angle) like a higher porosity at high incident deposition angle [16]. GLAD and GLACD thin films are also characterized by the modification of their morphology with an important columns inclination due to the shadowing effect [17].

Among the different elements available for GLACD, we choose tungsten and silver elements as starting materials. These two metals present a cubic structure with different possible crystallographic phases. For tungsten, two forms are referred as α phase (stable with a body-centred cubic bcc structure and a $Im\bar{3}m$ space group) and β phase (metastable with a $A15$ structure and $Pm\bar{3}n$ space group) depending on the deposition conditions [18]. Tungsten is characterized by very good mechanical properties with a high hardness ($H = 3.53\text{--}5.88$ GPa; $E = 407$ GPa), a very high thermal stability ($T_f = 3693$ K) and a low electrical resistivity for α phase (5.44×10^{-8} Ω m) [19], fitting this material to be used for different fields such as diffusion barriers [20], dual filament x-ray tube [21], x-ray masks [22] and mirrors [23]. Silver presents a face-centred cubic fcc structure and is recognized as a soft and ductile material with a low electrical resistivity (1.6×10^{-8} Ω m) [19]. Besides jewellery and electronics, it is also used for lithium ion battery [24] and optical applications due to its higher transparency in thin films [25]. Considering GLAD deposition, tungsten and silver were previously used in different systems separately as unique deposition source [26–28] or each one with other materials. Tungsten was previously deposited with copper [13, 29] while silver with titanium [14] or silicon [12].

In this paper, we study W–Ag thin films prepared by magnetron sputtering using GLACD configuration. One of the motivations of this study is to investigate the structural morphology of the sputter-deposited thin films, knowing that W and Ag elements are immiscible [30]. Our purpose is also to show that the GLAD co-sputtering approach does not evidently create a frank interface between the two elements in a given column (leading to a Janus-like structure [31]), but it can also produce nanometric grains growing on tilted columns, i.e. the final structure of the films also depending on the operating conditions. In addition, correlations are also proposed between electronic transport properties and the columnar architecture at the micro- and nanoscale. Several articles report on the importance of deposition conditions especially pressure, oblique angle of sputtering and deposition temperature [32, 33] on the behaviour of columns growth, whatever the number of materials used in the thin films fabrication. In our case, similar conditions were maintained without any modifications of several parameters such as oblique angle deposition, pressure, temperature and tungsten target current. Only one parameter was changed, the silver target current. The latter was modified to investigate the effect of the silver content on W–Ag thin films structure at the micro- and nanoscale. Moreover, the electrical properties were also investigated to understand the role of silver addition on the electrical resistivity at room temperature.

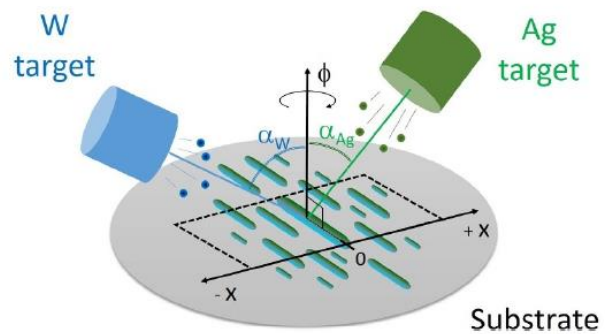


Figure 1. Schematic draw of the deposition system used to prepare W–Ag thin films by GLAD co-sputtering. Tungsten and silver targets are tilted with fixed angles $\alpha_W = \alpha_{Ag} = 80^\circ$. They are focused on the centre of the substrate (position $x = 0$ mm); the substrate can be fixed or rotated following the ϕ angle (not used in this study).

We discuss how electrical and structural properties can be correlated.

2. Experimental

Deposition of thin films was performed at room temperature on silicon and glass substrates by DC magnetron sputtering using simultaneously two metallic targets: silver and tungsten (figure 1).

The diameter of each one was 51 mm with 99.9% purity. They were located inside a 40 l homemade vacuum chamber pumped down to a pressure around 10^{-5} Pa. The distance between the centres of W and Ag targets and the substrates were 65 mm and 95 mm, respectively. These targets were sputtered in pure argon atmosphere with a flow rate of 4.4 sccm and a pumping speed of 13 l s^{-1} corresponding to 0.33 Pa pressure inside the vacuum chamber.

The GLAD technique is based on two kinds of movements. The first one is the deposition angle α between the direction of the incoming particle flux and the substrate normal. The second one is the rotation of the substrate around his central axis, i.e. ϕ angle (not used in this study). α angles used in this work for the two targets of tungsten α_W and silver α_{Ag} were fixed at $\alpha_W = \alpha_{Ag} = 80^\circ$. All substrates used for the deposition (silicon and glass) were cleaned with acetone and ethanol prior deposition.

A series of W–Ag films were prepared using a fixed tungsten target current $I_W = 140$ mA and various silver target currents from $I_{Ag} = 10$ mA to 80 mA. Firstly, six test samples with different silver target currents were deposited on glass substrate for 15 min before being characterized with a Tencor Alpha Step IQ profilometer to check the thickness of the films and calculate the deposition rate. Afterwards, an adjustment of the deposition time was done to obtain the same thickness (around 300 nm) for each sample.

Different kinds of analysis were carried out to study W–Ag thin films. At first, the morphology of W–Ag thin films was analysed using scanning electron microscopy (SEM) with a

JEOL JSM 7600F. Surfaces and cross-sections were viewed with at least three positions for each sample. Energy dispersive x-ray spectrometry (EDX) was also performed during SEM observations to determine the composition (atomic concentration of W and Ag) of each sample at different positions. Crystallographic structure was determined by x-ray diffraction (XRD) using a Bruker D8 focus diffractometer with a copper x-ray tube ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 0.154060 \text{ nm}$) in a $\theta/2\theta$ configuration. XRD scans were recorded from 2θ angle = 20° to 120° with a step of 0.02° per 0.2 s. The microstructural analysis was also carried out with a JEOL JEM 2100F transmission electron microscope (TEM) operating at 200 keV. Cross-sections for TEM were prepared using the standard sandwich technique. They were mechanically polished, dimpled down to a thickness of 10 nm and Ar^+ ion milled to electron transparency. The TEM images were analysed using the GATAN Digital Micrograph software whereas their simulations were obtained with the Java electron microscopy software (JEMS) [34]. The chemical composition was determined by EDX in the TM by means of a BRUKER Quantax XFlash 5030T SDD. The electrical resistivity was measured at room temperature with the four-probe van der Pauw method. The resistivity anisotropy was also obtained by this method. It is defined as the ratio between electrical resistivity measured following perpendicular and parallel directions to the sputtered particle fluxes [35].

3. Results and discussion

W–Ag thin films morphology was analysed by SEM to reveal the effect of Ag target current on the surface morphology and on the columnar structure. Figures 2(a) and (b) present SEM observations of cross-sections and surfaces probed at the centre of the samples, respectively.

A similar columnar structure can be viewed for all samples despite the Ag target current variation (figure 2(a)). It is worth noticing that all films exhibit a homogenous morphology along the whole sample. Despite the deposition system configuration, there is no difference in the columns morphology between the centre and the two opposite edges, i.e. closer to Ag or W targets. This columnar morphology only disappears at some positions very close to the edges. Therefore, SEM observations performed at the centre of the sample are representative of the whole sample (morphological analysis is neglected at the extreme edges).

Spaces between columns are clearly observed and associated to the shadowing effect induced by the targets inclination [32]. Columns exhibit a random shape with a small increase of their width as function of the film thickness, but without any significant changes induced by varying the current of the Ag target. Columns are inclined towards the W target direction (indicated by arrows) since W flux is higher than that of Ag (W target is closer to the substrate and $I_{\text{W}} > I_{\text{Ag}}$). The β angle defined as the angle between the inclined columns axis and the substrate normal changes with Ag target current. It starts at 35° without any Ag sputtering and progressively reaches 44° at the highest Ag target current (80 mA). This increase of β as a function of the Ag target current can be related to the rising flux of

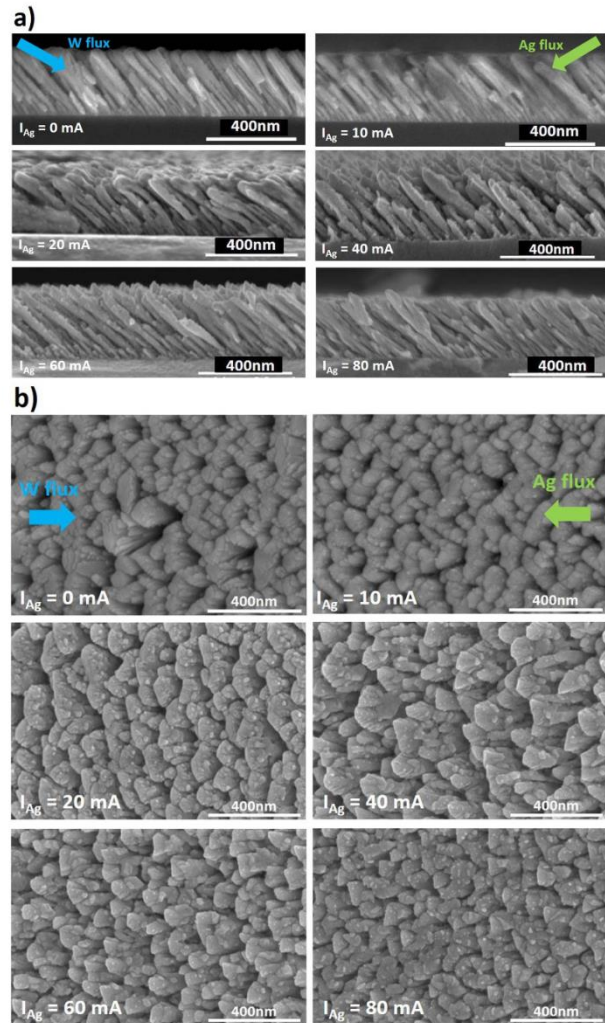


Figure 2. Scanning electron microscopy observations of (a) cross-sections and (b) top views of co-deposited W–Ag thin films with a constant W target current and various Ag target currents.

Ag particles on the column apex. Incoming Ag atoms restrain the mobility of W atoms following the direction of the particle flux. This trend to observe higher β angles as the second target current rises has ever been reported by Pedrosa *et al* for the GLAD co-deposition of Ti–Ag thin films [14]. The authors assumed that this column angle trend to higher values is connected to the difference of distance between each target and the substrate (65 mm and 95 mm for W and Ag, respectively). Such distances are key parameters that define the columnar orientation in GLAD co-sputtering. In addition, it is important to mention that Ag sputtering yield is higher than that of W (0.517 and 2.52 for W and Ag, respectively for an Ar^+ energy of 500 eV [36]) and thus, incoming W-to-Ag particle fluxes ratio influences the final orientation of the columns as the silver target current rises.

Figure 2(b) shows top view observations by SEM revealing a rough and porous morphology. As mentioned for

cross-section observations, the top columns shape is randomly formed without any remarkable changes. Some little grains are observed on the columns for the lowest Ag target current (10 mA) and their number increases with Ag target current, indicating that silver can be deposited as grains around the columns. Grains are weakly noticeable for the films prepared with the lowest Ag target current, with a grain size below a few nm. In contrast, grains are clearly distinguishable for the highest Ag target current (80 mA), with a grain size that can be over a few tens nm.

The anisotropic form of the columns has also been pointed out from top view observations. This anisotropy is represented by the parameter A defined as the ratio between the perpendicular and parallel widths of the columns to the W and Ag fluxes. For thin films prepared with tungsten only, the columns present an elliptic form corresponding to an anisotropic parameter A higher than 1. This elongated shape of the columns along the direction perpendicular to the tungsten flux can be related to the shadowing effect and the preferred diffusion of atoms. These two phenomena are typical of the oblique angle deposition process at high angles [37]. The columns cross-sections become less elliptic and thus thin films present a less anisotropic geometry as the Ag target current increases to 80 mA.

This is connected to the difference of the self-diffusion length Λ between Ag and W atoms impinging on the growing columns. Such a length Λ is given by [38]:

$$\Lambda = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{a_h^2 a_d \omega}{r}} \sqrt{\exp\left(\frac{-E_d}{k_B T}\right)} \quad (1)$$

where a_h is the average distance between atoms, i.e. close to the lattice spacing (m), a_d the distance of adatom moving from one adsorption site to another one (m), ω the lattice vibration frequency (s^{-1}), r the deposition rate ($m s^{-1}$), k_B the Boltzmann constant ($1.38 \times 10^{-23} J K^{-1}$), T the surface temperature (K), and E_d the surface diffusion activation energy (J). Assuming all other parameters as constant, Λ is proportional to $\exp(-E_d/k_B T)$. For Ag and W, E_d is equal to 0.520 eV and 3.10 eV, respectively [39, 40], which induces a self-diffusion length higher for Ag than W. Ag atoms diffusion around the W columns becomes significant as Ag flux rises with Ag target current. This produces a less-elongated shape of the columns cross-section and less connections between the columns in the direction perpendicular to W and Ag fluxes. Columns become less connected to each other with a more isotropic cross-section and thus, a lower anisotropic surface morphology. It appears that Ag atoms do not contribute to the formation of the overall columns architecture since W flux predominates. Ag grains partially coat the W tilted columns with a strong covering rate facing the Ag target.

Elemental composition of W–Ag thin films was studied using SEM–EDX. Analyses were performed on different positions with a distance of 2 mm between each position from $x = -6$ mm (close to W target) to $x = +6$ mm (close to Ag target). The elemental composition is influenced by Ag target current as well as by the position x on the sample as shown in figure 3.

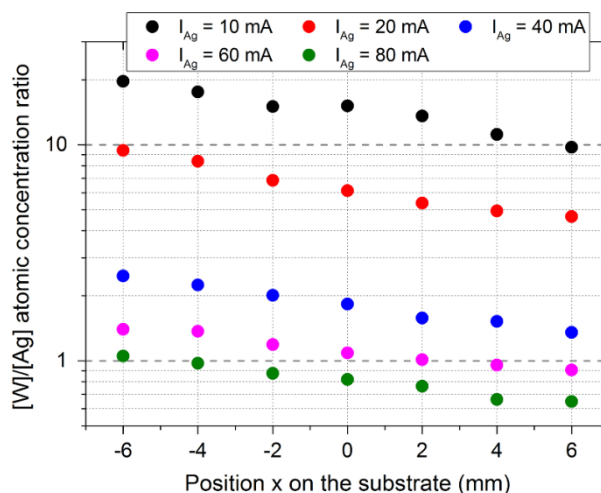


Figure 3. W to Ag atomic concentration ratio $[W]/[Ag]$ as a function of the position x on the samples for different Ag target currents. The SEM–EDX measurements were performed for different positions located close to the W target ($x = -6$ mm) and close to the Ag target ($x = +6$ mm) with $x = 0$ mm corresponding to the centre of the sample.

As the Ag target current increases, the atomic concentration ratio decreases. It varies between 10 and 20 for the lowest current ($I_{Ag} = 10$ mA) and is lower than 1 for the highest current ($I_{Ag} = 80$ mA). This Ag enrichment of the films is linked to the Ag target current increase, the sputtering yield being more important and the silver amount rising.

On the other hand, the elemental composition is variable not only vs. Ag target current but also as a function of the position x along the sample. Figure 3 shows a continuous evolution of W to Ag atomic concentration ratio vs. position x on the substrate. This ratio systematically decreases further away from the W target. Moving from the position $x = -6$ mm to $+6$ mm, the sample becomes closer to the Ag target and consequently, Ag amount in the film rises. For thin films with a lower Ag target current ($I_{Ag} = 10$ mA), the difference of atomic concentration ratio between the two edges is about 10. This difference decreases with I_{Ag} until obtaining an equivalent amount between Ag and W whatever the position on the sample. This trend to balanced W and Ag concentrations is directly related to the increasing amount of Ag atoms impinging on the growing film as the Ag target current rises. Energy and flux of Ar^+ ions involved to sputter the Ag target are both enhanced as the Ag target current changes from 0 to 80 mA. Despite the higher Ag target-to-substrate distance (95 mm for Ag and 65 mm for W), nearly equivalent atomic concentrations are reached for 80 mA due to the lower sputtering yield of W (0.517 and 2.52 for W and Ag, respectively for an Ar^+ energy of 500 eV [36]).

To understand the crystallographic structure evolution of W–Ag thin films as a function of the Ag target current, XRD analyses were recorded in the $\theta/2\theta$ configuration as shown in figure 4. Diffracted signals corresponding to W and Ag compounds are clearly recorded. Tungsten peaks are related to α and β phases. α -W presents two peaks attributed to (110)

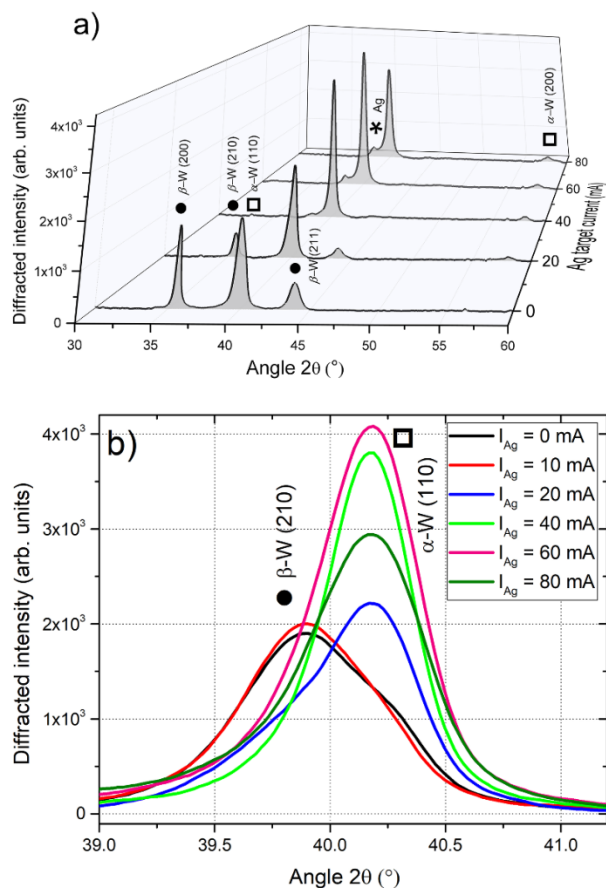


Figure 4. XRD patterns recorded in $\theta/2\theta$ configuration of W–Ag thin films prepared by GLAD co-sputtering with the same W target current and different Ag target currents: (a) between 30° and 60° and (b) zoom of the peak attributed to α -W (110) and β -W (210) superposition at around 40° .

and (200) planes of the bcc structure (pdf #00-004-0806) at $2\theta = 40.26^\circ$ and 58.27° , respectively while β -W presents three peaks assigned to (200), (210) and (211) of A15 cubic structure (pdf #00-047-1319) at $2\theta = 35.52^\circ$, 39.89° and 43.88° , respectively. Around the position $2\theta = 40^\circ$, α -W (110) and β -W (210) peaks are strongly overlapped leading to a non-trivial deconvolution. A third phase appears when $I_{Ag} = 40$ mA at $2\theta = 38.12^\circ$ which corresponds to (111) planes of the fcc structure of Ag (pdf #01-087-0597). This peak becomes more intense as the Ag target current increases, which can be related to the rising amount of silver.

The peak attributed to α -W (110) and β -W (210) superposition is present for all samples but its profile (quite symmetric) does not allow a clear determination of α and β phase proportion. The β -W phase exhibits a preferential orientation along (200) plan for the lowest Ag target current. Peaks related to β -W phase become less intense with Ag target current until $I_{Ag} = 40$ mA for which β phase vanishes for both (200) and (211) planes. The α -W phase appears when $I_{Ag} = 20$ mA and the (200) peak intensity increases with Ag target current. Some previous works [27] also reported the occurrence of the

β phase in W films prepared by oblique angle deposition. Our results agree with these studies and support that a large part of β phase exists at low Ag target current because the films are mostly formed by tungsten.

By increasing the Ag target current, silver amount in the films becomes more important. The proportion of β phase reduces and α phase predominates. This reverse occurrence between α and β phases of tungsten can be explained by a phase transition from β -W exhibiting the A15 cubic structure (metastable phase) to α -W adopting the bcc structure (stable phase) [41]. This same phase transition observed for Ag target current close to 40 mA corresponds to a significant amount of Ag in W–Ag films (a few tens at. % from results in figure 3). Several studies reported the existence of this phase transition, but in pure W sputter-deposited thin films [42–44]. It was clearly shown that such a transition is sensitive to a variety of film preparation parameters. Rosnagel *et al* [20] argued that it results from heating associated with the sputtering process itself, like a higher deposition rate, which especially favours the α -W phase [45]. The atomic peening phenomenon also produces compressive stress in the films and leads to the α -W phase formation [46]. Last but not least, the GLAD sputtering process induces inhomogeneous growing evolution during the film growth. Various microstructural morphologies can be obtained through the cross-section of a given column [47, 48]. In our W–Ag films co-sputtered by GLAD, an increase of the Ag target current drives up the deposition rate and thus induces an enhanced heating effect on the growing film. In addition, the simultaneous W and Ag atomic fluxes certainly emphasize the inhomogeneous growth of the columnar architecture. As previously reported by Chargui *et al* for W GLAD films [47], one can expect the β phase occurrence on the column side located in the shadowing zone (i.e. in front of the Ag target). On the opposite side (i.e. in front of the W target), the α phase prevails. By increasing the Ag target current, the shadowing zone becomes more and more exposed to the Ag flux and the β phase tends to vanish.

TEM was performed to study W–Ag thin films microstructure as shown in figure 5. The columnar and tilted aspect is clearly observed in figure 5(a). Inclined columns with some grains around them (indicated by arrows) are pointed out confirming results obtained by SEM. It is interesting to note that grains are present at the surface but also between the columns. High resolution TEM (HRTEM) was used to analyse the microstructure of the columns and the grains around them. Measurements of interplanar distances and angles were performed on the images at high resolution as well as on the corresponding fast Fourier transforms (FFT) patterns in figures 5(b)–(d). They were compared with simulated FFT patterns of tungsten and silver presented in figures 5(e)–(g) realized with the JEMS software to check columns and grains crystallography [34]. Several grains deposited around the columns for samples prepared with $I_{Ag} = 20$ mA and $I_{Ag} = 60$ mA were analysed. For all grains, two interplanar distances were measured, corresponding to (200) and (111) planes of fcc silver with distances $d_{200} = 0.20$ nm and $d_{111} = 0.24$ nm, respectively. A crystallite was also studied; it was characterized by similar

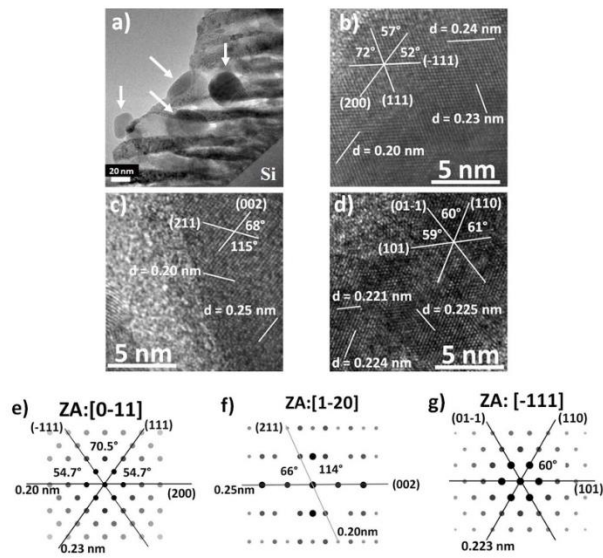


Figure 5. Microstructural analysis by TEM of W–Ag thin films prepared by GLAD co-sputtering with a fixed W target current and different Ag target currents. (a) TEM cross-section observation of columnar W–Ag thin film prepared with $I_{Ag} = 60$ mA. HRTEM observations of W–Ag thin films of (b) a grain observed in the film prepared with $I_{Ag} = 20$ mA, some columns observed in the films prepared with (c) $I_{Ag} = 20$ mA and (d) $I_{Ag} = 60$ mA. Theoretical FFT from JEMS software of (e) silver with zone axis: $[0\bar{1}1]$, (f) β -W phase with zone axis: $[1\bar{2}0]$ and (g) α -W phase with zone axis: $[\bar{1}11]$.

interplanar distances and by an angle between these planes measured close to 54° (figure 5(b)). A comparison with theoretical results of tungsten and silver shows that these values correspond to a simulated pattern of silver with zone-axis $[0\bar{1}1]$ of the fcc structure (figure 5(e)). The planes (111) and $(\bar{1}\bar{1}1)$ belong to the $\{111\}$ plans family with theoretical distances $d_{\bar{1}11} = d_{111} = 0.23$ nm while d_{200} is equal to 0.20 nm and the angle between them to 54.7° . This comparison between experimental and theoretical data shows that the grains deposited on the columns are formed only by silver confirming the results previously reported by SEM.

For the sample prepared with $I_{Ag} = 20$ mA, analyses realized on the columns (figure 5(c)) indicate that planes are separated by distances equal to 0.20 nm and 0.25 nm and an angle close to 68° between them. Comparing these results with theoretical ones of tungsten and silver, the FFT pattern corresponds to a simulated pattern of β -W phase with a zone-axis $[1\bar{2}0]$ of A15 cubic structure (figure 5(f)), theoretical distances $d_{200} = 0.25$ nm and $d_{211} = 0.20$ nm, and an angle between them equal to 66° . These results show that at low Ag target current, the columns are formed mostly by β -tungsten.

To check the presence of the stable phase of tungsten (α -W) pointed out by XRD in figure 4, a sample with high Ag target current ($I_{Ag} = 60$ mA) was studied. Analyses performed on the columns (figure 5(d)) indicate the occurrence of three planes with the same distance $d = 0.22$ nm. The angle between the planes is close to 60° . The comparison between experimental and theoretical results of tungsten and silver shows that the

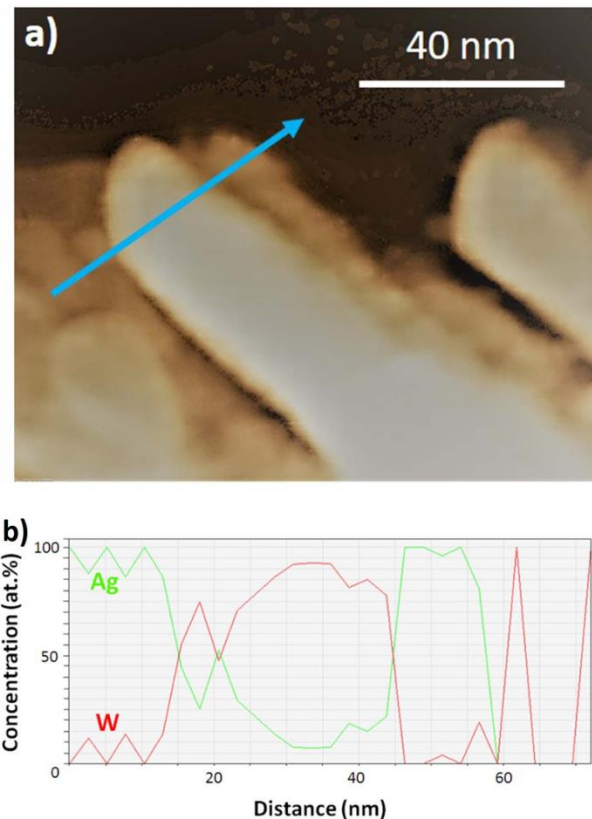


Figure 6. (a) Dark-field STEM image of a W–Ag film prepared with $I_W = 140$ mA and $I_{Ag} = 60$ mA, (b) W (red) and Ag (green) relative atomic concentration profiles obtained from STEM-EDX linescan performed along the blue arrow.

FFT pattern corresponds to the simulated pattern of the α -W phase with zone-axis $[\bar{1}11]$ of the bcc structure (figure 5(g)). Three planes (101), (110) and $(0\bar{1}\bar{1})$ belonging to the family plane $\{110\}$ are pointed out with a distance $d_{110} = 0.22$ nm and angles between them of 60° .

These results confirm that at high Ag target current, the columns are also formed by tungsten but with the α -W stable phase. Column analyses corroborate the presence of the β -W phase at low Ag target current and of the α -W phase at high current. This confirms the phase transition of tungsten from β to α phase as the Ag target current increases as previously shown by XRD (figure 4).

As mentioned before, tungsten was deposited as columns while silver was deposited as grains around the columns. Tungsten and silver are immiscible metals [30]. EDX analyses were performed in scanning (STEM) mode to determine the elemental atomic composition of the columns and grains, and thus to confirm the immiscibility between these two metals. Figure 6(a) shows some grains deposited on the W columns as illustrated in figure 5(a).

Silver grains appear darker than the tungsten columns in this dark-field STEM image. STEM-HAADF (high-angle annular dark field) technique is highly sensitive to

mass-thickness contrast [49] and the dark-field images directly reflect the distribution of the heavier and lighter elements. In a first approach, the observed contrast can be interpreted by atomic number differences (namely Z-contrast [50]) with the heavier elements such as tungsten appearing brighter than the lighter ones such as silver appearing darker. Several EDX analyses performed in STEM mode in various positions confirm that the brighter columns correspond to tungsten whereas the grains correspond to silver.

Moreover, a STEM-EDX linescan was performed along the blue arrow in figure 6(a) and the W and Ag relative atomic concentration profiles vs. distance are displayed in figure 6(b). These profiles are not homogeneous with high variations of W and Ag atomic concentrations. These results prove a non-uniform composition through the thin films, which are composed, of tungsten columns surrounded by silver grains. These results also support HRTEM analyses and point out that silver and tungsten are not mixed together in agreement with the immiscibility character of both elements. Based on all these results obtained by TEM, W–Ag thin films prepared with our GLAD co-sputtering conditions do not present a Janus-like structure.

As a result, the structural analyses performed with different techniques indicate that W–Ag thin films are composed of columns formed mostly by tungsten and of small grains of silver deposited around these columns. Compared with other sputter-deposited systems (e.g. W–Cu thin films [13]), tungsten columns exhibit a similar structure with inclined columns oriented towards the tungsten flux.

However, in W–Cu thin films, copper was detected inside the columns [13]. The presence of W and Cu elements well separated on each side of a given column proves the presence of Janus-like structure. This is not the case in W–Ag thin film as silver is deposited as grains around the columns. This specific behaviour of silver was also partially observed in Ti–Ag thin films [14]. Despite the authors reported occurrence of mixed Ti–Ag alloys, Ag grains were also observed on the surrounding part of Ti–Ag tilted columns. For our W–Ag films, this Ag grains formation is due to the high self-diffusion length of Ag compared to that of W. Ag atoms impinge on the columns and move faster than W atoms to form crystallites. As the Ag target current increases, columns are still formed by W atoms with mainly the α phase, and the Ag enrichment combined to the high Ag surface mobility leads to more numerous Ag grains around the columns.

Electrical properties of W–Ag thin films were also studied to understand the effect of Ag target current variation on resistivity determined by the van der Pauw method. Figure 7 shows the electrical resistivity and resistivity anisotropy at room temperature of the films vs. Ag target current.

Resistivity measurements are within a range from 3×10^{-6} – $3 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$. Such values are more than 2 orders of magnitude higher than that of bulk tungsten and silver ($\rho_{\text{W}} = 5.44 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$ and $\rho_{\text{Ag}} = 1.6 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$ at room temperature) [19]. In previous works [51], the resistivity of Cr thin films prepared with various deposition angles α was studied. The authors showed that increasing α leads to more resistive thin films. They assigned it to the high porosity

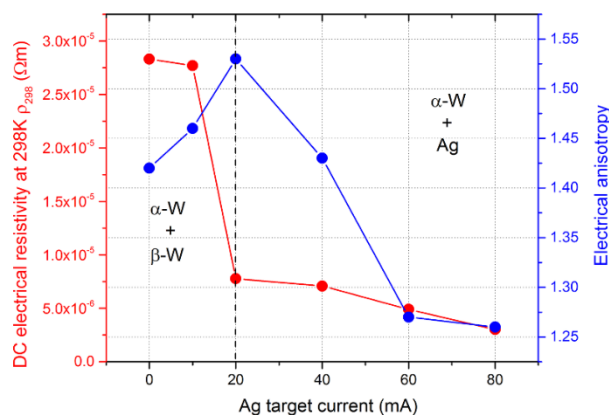


Figure 7. Electrical resistivity and resistivity anisotropy at room temperature as a function of the Ag target current of W–Ag thin films prepared by GLAD co-sputtering with a fixed W target current ($I_{\text{W}} = 140 \text{ mA}$).

(up to 60% of voids) of thin films prepared by GLAD in which electron scattering is more important due to the presence of the voids. Figure 7 shows that the highest electrical resistivity is measured for the sample prepared without Ag where $\rho = 2.83 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$. For the lowest Ag target current ($I_{\text{Ag}} = 10 \text{ mA}$) electrical resistivity is slightly reduced to $\rho = 2.77 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$. A further increase of Ag target current reduces even more the films resistivity with an abrupt drop for $I_{\text{Ag}} = 20 \text{ mA}$. This decrease of resistivity can be related to the strong variation of atomic concentration ratio previously noticed when the Ag target current changes from 10 to 20 mA (figure 3). Ag atomic concentration becomes significant (i.e. $>10 \text{ at. \%}$) for $I_{\text{Ag}} = 20 \text{ mA}$ and since Ag bulk resistivity is lower than that of W, W–Ag films become more conductive. A further increase of the Ag target current ($I_{\text{Ag}} = 80 \text{ mA}$) leads to a slight decrease of resistivity down to $3 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$ although an Ag enrichment of the films. The voided structure is kept for all sputtering conditions (SEM observations in figure 2), which restrains the conductive properties of the films. One can suggest that a further increase of the silver target current would obviously produce even more Ag-rich films with the formation of bigger silver grains and vanishing of the W columns. The resulting film resistivity should tend to that of a single GLAD Ag thin film, i.e. at least one order of magnitude more resistive than a conventional Ag film [51].

On the other hand, the anisotropic response of electrical resistivity, which is the ratio between electrical resistivity parallel (ρ_x) and perpendicular (ρ_y) to the particle fluxes, was also measured. Films present a resistivity anisotropy between 1.4 and 1.6 for W–Ag thin films prepared with the lowest Ag target currents ($I_{\text{Ag}} = 10\text{--}40 \text{ mA}$) while it drops down to 1.26 for the highest Ag target current. This electrical anisotropy evolution has to be correlated with the anisotropic morphology of the columns as previously viewed by SEM (figure 2(b)). For any Ag target current, all films exhibit a tilted columnar architecture with an elliptic cross-section of the columns perpendicularly to the particle fluxes. As a result, columns are more connected to each other (conductivity is favoured) in

this perpendicular direction, whereas a more spaced structure is obtained in the direction of the incident vapour flux. More numerous grain boundaries acting as potential barriers are thus produced, inducing significant resistivity anisotropy. Such anisotropic morphology is better defined for W–Ag films prepared with $I_{Ag} = 20$ mA, where the columns apex appears more connected by chains (columns width of a few hundred nm) compared to films deposited with $I_{Ag} = 80$ mA. For such a high Ag target current, the columns are less elliptic, which can be correlated with a lower resistivity anisotropy.

4. Conclusion

W–Ag thin films were prepared by GLAD co-sputtering using two opposite W and Ag targets, both tilted with an angle $\alpha = 80^\circ$ with respect to the substrate normal. The W target current was fixed at $I_W = 140$ mA whereas different Ag target currents were applied between 0 and 80 mA. Porous thin films with inclined columns were obtained with nanometric Ag grains around the columns. An anisotropic form of the columns was systematically observed as well as a growing amount of silver as the Ag target current increases. XRD analyses revealed the presence of fcc Ag phase as well as α and β phases of tungsten with an occurrence depending on the Ag target current. From TEM analyses, the grains deposited around the columns are formed by silver while the columns are mostly composed by tungsten, confirming the different crystallographic phases obtained by XRD. The electrical resistivity at room temperature of W–Ag thin films decreases as a function of the Ag target current. The resistivity anisotropy is also related to the anisotropic morphology of the columns, which exhibit an elongated cross-section perpendicularly to the particle fluxes. These results show that the GLAD co-sputtering process appears as an original approach to produce nanostructured thin films. They may exhibit alloyed structures or bicomponent columnar architectures considering not only the immiscibility of the two involved metals, but particularly the growing conditions.

Data availability statement

All data that support the findings of this study are included within the article (and any supplementary files).

Acknowledgments

This work has been supported by the Region Bourgogne Franche-Comté and by EIPHI Graduate School (Contract ‘ANR-17-EURE-0002’).

ORCID iD

Nicolas Martin  <https://orcid.org/0000-0003-4730-2578>

References

- [1] Grove W R 1852 *Philos. Trans. R. Soc.* **142** 87–101
- [2] Robbie K and Brett M J 1997 *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 1460–5
- [3] Dick B, Brett M J and Smy T 2003 *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** 23–28
- [4] Messier R, Venugopal V C and Sunal P D 2000 *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 1538–45
- [5] Kennedy S R, Brett M J, Toader O and John S 2001 *Nano Lett.* **2** 59–62
- [6] Wang J, Huang H, Kesapragada S V and Gall D 2005 *Nano Lett.* **5** 2505–8
- [7] Kesapragada S V, Victor P, Nalamasu O and Gall D 2006 *Nano Lett.* **6** 854–7
- [8] Kiema G K, Colgan M J and Brett M J 2005 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **85** 321–31
- [9] Lisfi A and Lodder J C 2001 *Phys. Rev. B* **63** 17441–5
- [10] Zhou C M, Li H F and Gall D 2008 *Thin Solid Films* **517** 1214–8
- [11] Kar A K, Morrow P, Tang X T, Parker T C, Li H, Dai J Y, Shima M and Wang G C 2007 *Nanotechnology* **18** 295702–7
- [12] He Y, Wu J and Zhao Y 2007 *Nano Lett.* **7** 1369–75
- [13] El Beainou R, Martin N, Potin V, Pedrosa P, Arab Pour Y M and Billard A 2017 *Surf. Coat. Technol.* **313** 1–7
- [14] Pedrosa P, Ferreira A, Martin N, Arab Pour Y M, Billard A, Lancers-Mendez S and Vaz F 2018 *Nanotechnology* **29** 355706–11
- [15] Ferreira A, Pedrosa P, Martin N, Arab Pour Y M, Billard A, Lancers-Mendez S and Vaz F 2019 *Thin Solid Films* **672** 47–54
- [16] Tait R N, Smy T and Brett M J 1993 *Thin Solid Films* **226** 196–201
- [17] Zhao Y 2014 *Front. Energy Res.* **2** 38–8
- [18] Chen L, Lu T M and Wang G C 2013 *Thin Solid Films* **539** 65–69
- [19] Lide D R 2005 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* Internet Version (Boca Raton, FL: CRC Press)
- [20] Rosnagel S M, Noyan I C and Cabral C 2002 *J. Vac. Sci. Technol. B* **20** 2047–51
- [21] Holland W P, Swanson C I and Randmer J A 1976 US Patent 3946261
- [22] Itoh M, Hori M and Nadahara S 1991 *J. Vac. Sci. Technol. B* **9** 149–53
- [23] Radic N, Tonejc A, Ivkov J, Dubcek P, Bernstorff S and Medunic Z 2004 *Surf. Coat. Technol.* **180** 66–70
- [24] Taillades G and Sarradin J 2004 *J. Power Sources* **125** 199–205
- [25] Grosse P, Hertling R and Muggenburg T 1997 *J. Non-Cryst. Solids* **218** 38–43
- [26] Driskell J D, Shanmukh S, Liu Y, Chaney S B, Tang X J, Zhao Y P, Dluhy R A and Richard A 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 895–901
- [27] Karabacak T, Wang G C and Lu T M 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 7723–8
- [28] El Beainou R, Chargui A, Pedrosa P, Mosset A, Euphrasie S, Vairac P and Martin N 2019 *Appl. Surf. Sci.* **475** 606–14
- [29] El Beainou R, Salut R, Robert L, Cote J M, Potin V and Martin N 2018 *Mater. Lett.* **232** 126–9
- [30] Shu X K, Jiang P and Che J G 2003 *Surf. Sci.* **545** 199–210
- [31] Pang X, Wan C S, Wang M Y and Lin Z Q 2014 *Angew. Chem., Int. Ed.* **53** 5524–38
- [32] Hawkeye M M and Brett M J 2007 *J. Vac. Sci. Technol. A* **25** 1317–35
- [33] Lintymer J, Gavaille J, Martin N and Takadoum J 2003 *Surf. Coat. Technol.* **174–175** 316–23
- [34] Stadelmann P 1999 JEMS—EMS Java Version CIME-EPFL, Lausanne, Switzerland
- [35] Borup K A, Fischer K F F, Brown D R, Snyder G J and Iversen B B 2015 *Phys. Rev. B* **92** 045210–10

- [36] Yamamura Y and Tawara H 1995 Research Report NIFS-Data-23
- [37] Tait R N, Smy T and Brett M J 1992 *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** 1518–21
- [38] Abelmann L and Lodder C 1997 *Thin Solid Films* **305** 1–21
- [39] Wang W, Wang M, Ambrosi E, Bricarelli A, Landato M, Sun Z, Chen X and Lelmini D 2019 *Nat. Commun.* **10** 1–9
- [40] Piquet A, Roux H, Rinh V T, Uzan R and Drechsler M, 1974 *Surf. Sci.* **11** 575–84
- [41] O'Keefe M J, Grant J T and Solomon J S 1995 *J. Electron. Mater.* **24** 961–7
- [42] Choi D et al 2011 *J. Vac. Sci. Technol. A* **29** 051512–8
- [43] Weerasekera I A, Shah S I, Baxter D V and Unruh K M 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 3231–3
- [44] Karabacak T, Mallikarjunan A, Singh J P, Ye D, Wang G and Lu T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3096–8
- [45] Liu J 2016 PhD Thesis Columbia University
- [46] Vink T J, Walrave W, Daams J L C, Dirks A G, Somers M A J and Van Den Aker K J A 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 988–95
- [47] Chargui A, El Beainou R, Mosset A, Euphrasie S, Potin V, Vairac P and Martin N 2020 *Nanomaterials* **10** 1–18
- [48] El Beainou R, Garcia-Valenzuela A, Raschetti M, Cote J M, Alvarez R, Palmero A, Potin V and Martin N 2020 *Mater. Lett.* **264** 127381–4
- [49] Williams D B and Carter C B 2009 *Transmission Electron Microscopy* (New York: Springer)
- [50] Abe E 2003 *Mater. Trans.* **44** 2035–41
- [51] Besnard A, Martin N, Carpentier L and Gallas B 2011 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 215301–8

2. Article 2

Surface & Coatings Technology 448 (2022) 128928



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Surface & Coatings Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/surfcoat



Structural and electrical properties of nanocolumnar W-Mo thin films with a Janus-like structure

Housseem Boukhalfa^a, Valérie Potin^{a,*}, Nicolas Martin^b

^a Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), UMR 6303 CNRS Université Bourgogne Franche-Comté, 9, Avenue Alain Savary, BP 47 870, F-21078 Dijon Cedex, France

^b Institut FEMTO-ST, UMR 6174 CNRS Université Bourgogne Franche-Comté, 15B, Avenue des montboucons, 25030 Besançon Cedex, France

ARTICLE INFO

Keywords:
Thin films
Co-sputtering
Columns
Janus structure
Electrical resistivity
Anisotropy

ABSTRACT

A Janus-like structure is obtained in W-Mo thin films with a clear separation between both metals. Thin films are deposited on glass and silicon substrates by magnetron co-sputtering using glancing angle deposition technique with two tilted targets (oblique angle $\alpha = 80^\circ$). Films (two thickness series of 300 nm and 1 μm) are prepared with the same pressure (0.33 Pa) and tungsten target current ($I_W = 140$ mA) but with various molybdenum target currents (from 10 to 200 mA). The effect of Mo target current and thickness on the films microstructure and electrical response is investigated using scanning and transmission electron microscopy, X-ray diffraction and van der Pauw method. Porous and columnar W-Mo thin films with inclined columns are obtained due to the shadowing effect. Playing on the Mo target current allows controlling the architecture of the films until obtaining columns perpendicular to the substrate surface and equivalent W and Mo atomic concentrations. X-ray diffraction shows a significant thickness effect on the films microstructure with dominance of α or β phases of W for 1 μm or 300 nm, respectively. From transmission electron microscopy, W and Mo are pointed out in distinct sides of the columns and a finer structural analysis supports the clear separation between W and Mo. This two components design is repeated for all columns in the film proving that W-Mo thin films exhibit a Janus-like structure.

1. Introduction

In a few decades, a new particle design has been discovered and called Janus particle in reference to the two-faced Roman God of the same name. These objects composed of two or more elements in the same particle present some distinct physical and chemical properties. Such a Janus structure was first introduced by Casagrande *et al.* [1] who described spherical particle formed by two different hydrophilic and hydrophobic hemispheres. This kind of structures was highlighted after the Nobel price obtained by de Gennes in 1992 [2] who described asymmetric colloidal particle presenting anisotropic physical and/or chemical properties. Janus structures have demonstrated enhanced magnetic [3,4], electrical, catalytic [5] and optical [6] properties. New superstructural materials have been developed based on Janus particle with various shapes and compositions [7]. They have demonstrated great potential in numerous applications including biological applications [8], interfacial stabilizers [7], micro- and nano-motors [9].

Janus particle can be divided into three categories: polymeric,

inorganic and polymeric-inorganic composition [10]. The polymeric Janus particles are produced with different materials such as polystyrene (PS) and poly (methyl methacrylate) or polystyrene and poly (tert-butyl methacrylate) obtaining (PS-PMMA) and (PS-PtBMA) block copolymers [11]. Inorganic Janus particles combine metal, metal oxide or silica obtaining for example Au-TiO₂ [12], Au-SiO₂ [13], Au-Fe₃O₄ [14], CuO-CuS [15]. Hybrid (polymeric-inorganic) Janus particles have also been synthesized such as PS-Ag [16], PS-Fe [4], Resin-SiO₂ [17]. Each Janus particle category presents some advantages depending on the field of applications. All of them can be obtained with different architectures including spherical, cylindrical, disk-like, dumbbell-like and ribbon shapes [10]. Janus particles can be fabricated using different techniques as polymer self-assembly [18] and photo-polymerization [19] for polymeric materials whereas inorganic ones are prepared by spin-coating [20] or physical vapor deposition (PVD) [21].

Physical vapor deposition technique is particularly effective to master the thin films morphology and composition by controlling the atmosphere composition at low pressure and the particle flux directivity

* Corresponding author.

E-mail address: valerie.potin@u-bourgogne.fr (V. Potin).

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128928>

Received 26 April 2022; Received in revised form 18 August 2022; Accepted 22 September 2022

Available online 29 September 2022

0257-8972/© 2022 Published by Elsevier B.V.

[22,23]. Moreover, combining GLancing Angle Deposition (GLAD) [24] with PVD allows creating innovative structures characterized by a high porosity and a columnar aspect. Spherical Janus particles have been obtained with PVD technique combined or not with GLAD. For example, platinum hemispheres have been deposited on silica colloids [21] and polystyrene particle have been coated with gold firstly and carbon afterwards, forming a cap on the upside of the particle [25]. However, the growth of columnar nanostructured thin films associating PVD and GLAD with two different materials and leading to a Janus-like structure has been poorly explored and still remains a challenging task. Different parameters have to be adjusted including not only the elaboration conditions (pressure, temperature, oblique angle of deposition) [26] but also the choice of deposited materials (self-diffusion energy, atomic number, etc.). Different researches have been performed on thin films prepared by GLAD with two different elements like W-Cu [27], Ti-Ag [28] and Si-Ag [29] leading to Janus structures for some given operating conditions.

In this paper, we focus on W-Mo thin films co-deposited by magnetron sputtering using two different targets: tungsten and molybdenum to succeed in obtaining a Janus structure. Janus-like structure obtained in thin films by PVD can be considered as an extreme example of segregation with both metallic half columns separated by frank interfaces. Previous investigations have been performed on co-deposited GLAD thin films based on tungsten including W-Ag (the Janus structure was not obtained) [30] and W-Cu (a Janus structure was obtained by means of specific sputtering conditions) [27]. The choice of molybdenum as a second source is based on its self-diffusion energy that is similar to tungsten one [31]. It induces nearly similar atom mobility for both elements, helping to produce Janus structures. In this work, W-Mo thin films are deposited by a GLAD co-sputtering approach. To understand how a Janus-like structure can be obtained, the structural morphology of W-Mo films and the columns growth evolution are studied. The correlation between the columnar architecture and the electrical transport properties is also discussed. It was previously shown that structural and electrical properties of thin films strongly depend on deposition conditions such as sputtering pressure, angle of sputtering deposition, deposition temperature [26]. The current intensity applied on each target is also a key parameter that modifies the particle flux, changes the elemental composition of the film and therefore influences the electrical and structural properties. In this work, some deposition parameters like sputtering pressure, oblique angle deposition and W target current are maintained for all films. These conditions are the same for the two film series (300 nm and 1 μm thickness). The only variable parameter is the Mo target current intensity, which is varied from 10 to 200 mA. The effect of this Mo target current on W and Mo concentrations is studied and discussed to understand its influence on the morphology, crystallography and electrical properties of tungsten-molybdenum thin films.

2. Material and methods

DC magnetron sputtering is used to deposit W-Mo thin films on glass and silicon substrates from two metallic targets: tungsten and molybdenum (Fig. 1), both having 99.9 % of purity and 51 mm diameter. They are located inside a 40 L homemade vacuum chamber with a base pressure below 10^{-5} Pa. The distance between the substrates and the centers of W and Mo targets are 65 mm and 95 mm, respectively. These targets are co-sputtered at room temperature in a pure argon atmosphere with a flow rate of 4.4 sccm and a sputtering pressure of 0.33 Pa. Deposition angles used in this study for the tungsten (α_W) and molybdenum (α_{Mo}) are both equal and fixed at $\alpha_W = \alpha_{Mo} = 80^\circ$. All substrates (silicon and glass) are grounded during depositions, with no external heating. They are cleaned with acetone and ethanol before thin films deposition (no etching procedure before running deposition). W-Mo thin films are prepared using a fixed W target current $I_W = 140$ mA (W target power = $1.80 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) and various Mo target currents I_{Mo} between 10 mA (Mo target power = $0.125 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) and 200 mA (Mo target power =

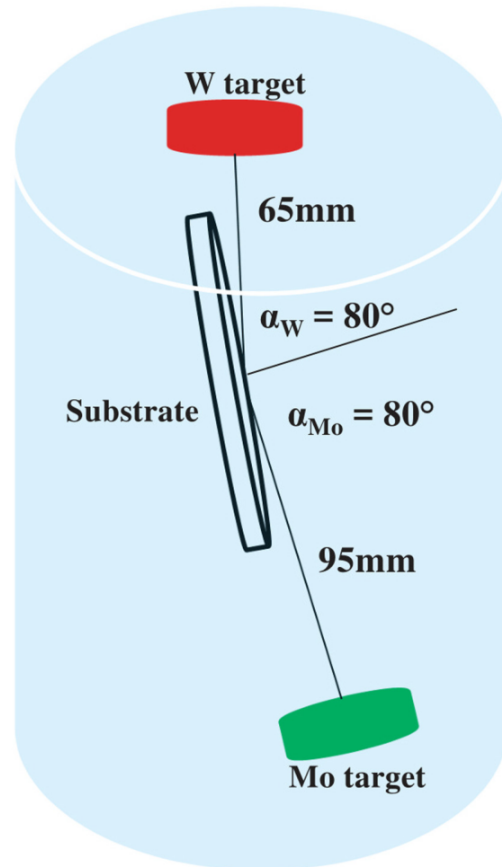


Fig. 1. Schematic view of the GLAD co-sputtering technique with W and Mo targets tilted with the same angle $\alpha = 80^\circ$ and placed at 65 and 95 mm from the substrate, respectively.

$2.82 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$). For each Mo target current, the films thickness is checked with a Tencor Alpha Step IQ profilometer. The deposition time is adjusted to obtain similar thickness for each sample series (thickness of 300 nm and 1 μm).

Structural analysis is realized on the films deposited on silicon substrates. The morphology is studied using a scanning electron microscope (SEM) JEOL JSM 7600F to observe the surface and cross-section of the films. Energy dispersive X-ray spectrometry (EDX) is performed during SEM surface observations to determine the atomic concentration of W and Mo for all samples and at different positions along the film. The crystallographic structure is determined by X-ray diffraction (XRD) technique. Measurements are carried out using a Bruker D8 focus diffractometer with a copper X-ray tube ($\text{Cu } \lambda_{K\alpha 1,2} = 0.15425 \text{ nm}$) with a Bragg-Brentano configuration. Scans are performed with 2θ angle from 20° to 120° with a step of 0.0204° per 1 s. The microstructural analysis is also performed using a JEOL 2100 FEG transmission electron microscope (TEM) operating at 200 keV. Before TEM observations, a sample preparation is carried out using the standard sandwich technique. TEM specimen is polished, dimpled down until a thickness around 10 μm and argon ion milled to electron transparency. TEM images are analyzed using GATAN Digital Micrograph software and their simulations are obtained with the Java Electron Microscopy Software (JEMS) [32]. The elemental chemical composition is also determined in scanning (STEM) mode using an EDX detector BRUKER Quantax XFlash 5030T SDD. The electrical resistivity measurements are carried out at room temperature using the four-probe van der Pauw method. The electrical anisotropy defined as the ratio between electrical resistivity measured following

perpendicular and parallel directions of particle fluxes [33] is also determined.

3. Results and discussion

3.1. Microstructural analysis

Cross-section and surface observations performed at the center of the samples are shown in Figs. 2 and 3, respectively. No differences of morphology are pointed out between the center and the other positions

of the samples except at the extremities. Despite the variation of Mo target current I_{Mo} , all thin films present a porous and columnar aspect, with columns inclined towards W target (Fig. 2). Cross-section observations clearly point out a columnar structure with separated and inclined columns towards W target where the inclination is characterized by the columnar tilt angle β (angle between the normal to the substrate surface and the columns direction). The columns also present an increasing width with the films thickness [34]. This is related to the extinction of some columns due to the shadowing effect characteristic of the GLAD technique [26,35]. Vanishing of some columns in favor of the

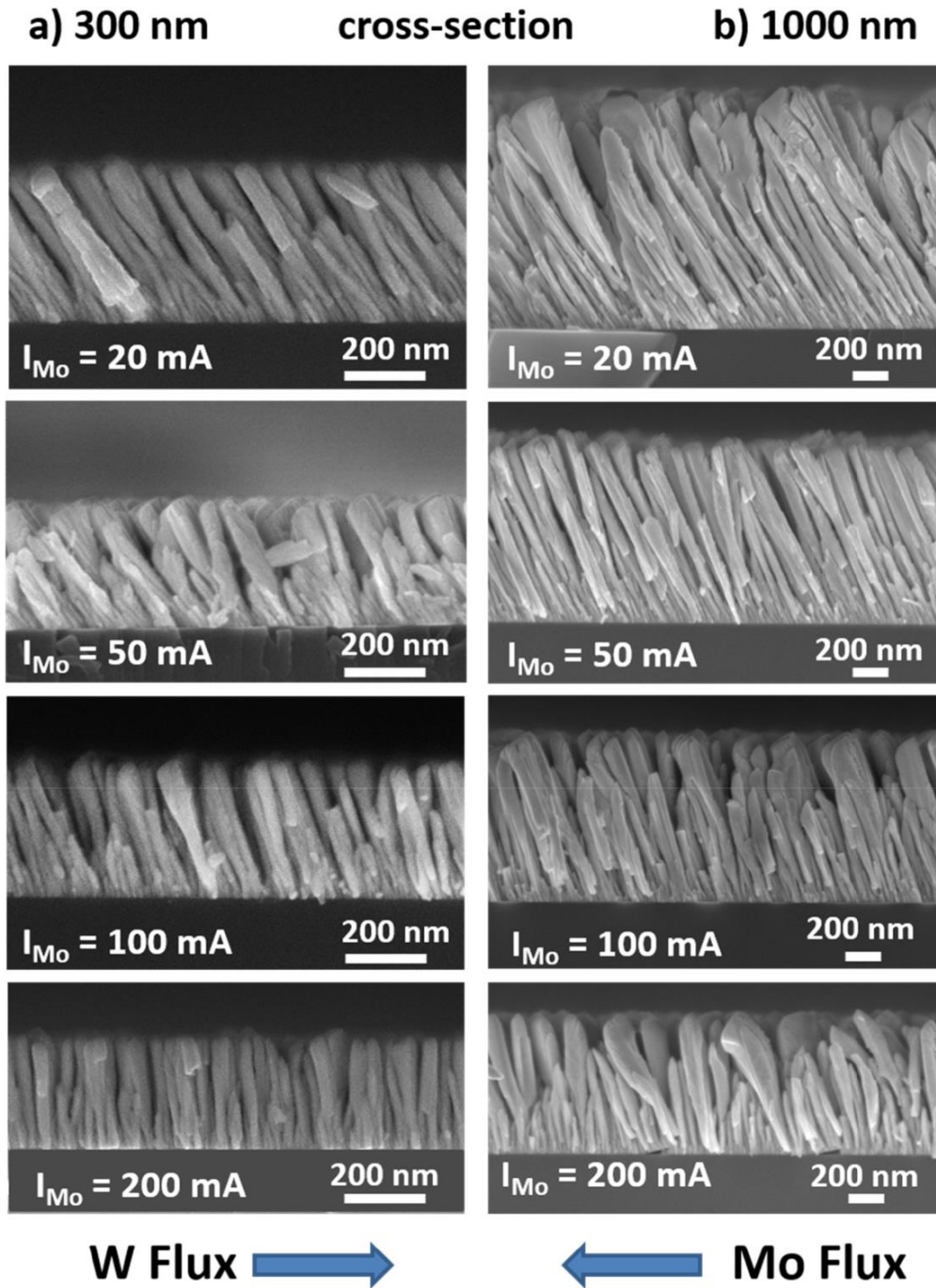


Fig. 2. Cross-section observations by SEM of W-Mo thin films (thickness of (a) 300 nm and (b) 1 μ m) with a fixed W target current ($I_W = 140$ mA) and various Mo target currents I_{Mo} from 20 to 200 mA.

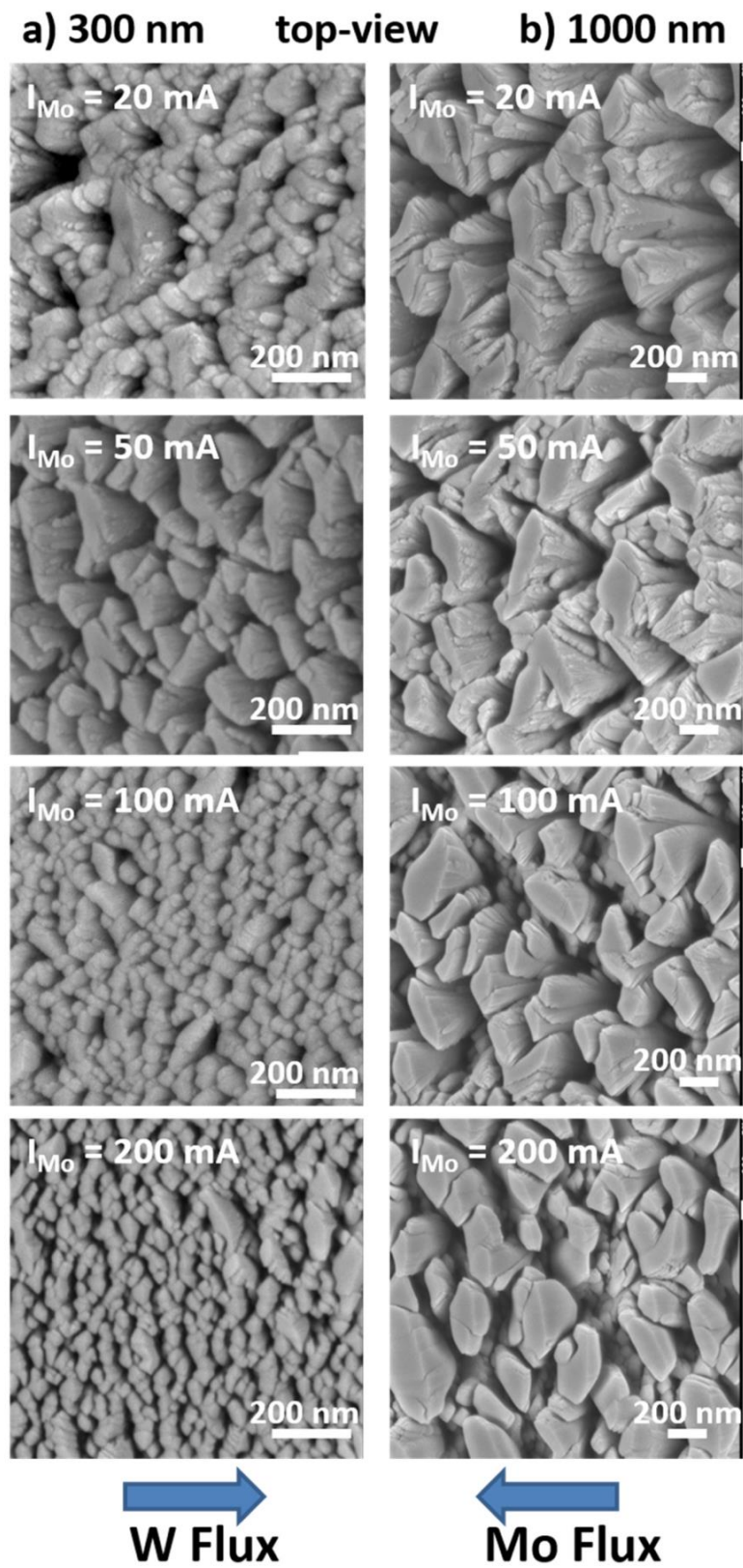


Fig. 3. Top-view observations by SEM of W-Mo thin films (thickness of (a) 300 nm and (b) 1 μ m) with a fixed W target current ($I_W = 140$ mA) and various Mo target currents from 20 to 200 mA.

biggest can be noticed whatever the Mo target current, especially when the films thickness changes from 300 nm to 1 μm (Fig. 2). The column extinction process (due to shadowing effect) typically encountered with the single GLAD sputtering also evidences in GLAD co-sputtering. Keeping the same sputtering conditions and varying Mo target current lead to straighten the columns orientation whatever the films thickness (Table 1). At low Mo target current, the column angle β presents higher inclination around 35° and 30° for 300 nm and 1 μm , respectively. β decreases as I_{Mo} rises on the same way for both thicknesses until reaching 3° for 300 nm and 9° for 1 μm . This columnar aspect is also reported for molybdenum thin films deposited at 80° with similar sputtering conditions (pressure, α angle) [36]. Columns of GLAD films prepared with a single W target are as expected oriented towards this target [37], but the introduction of a second target (e.g., molybdenum) can change this column tilting as a function of the sputtering conditions.

Besides a similar columnar growth, W and Mo atoms are also characterized by a quasi-similar surface mobility characterized by a self-diffusion length Λ [38] thermally activated following Eq. (1):

$$\Lambda = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{a_n^2 a_d \omega}{r}} \sqrt{\exp\left(\frac{-E_d}{k_B T}\right)} \quad (1)$$

where a_n is the average distance between atoms, i.e. close to the lattice spacing (m), a_d the distance of adatom moving from one adsorption site to another one (m), ω the lattice vibration frequency (s^{-1}), r the deposition rate (m s^{-1}), k_B the Boltzmann constant ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), T the surface temperature (K) and E_d the surface diffusion activation energy (J). For W and Mo, E_d is nearly the same with 1.22 and 1.20 eV, respectively [31], which corresponds to a similar self-diffusion length. Therefore, as both W and Mo thin films are columnar when deposited separately and as their self-diffusion length is almost similar, a simultaneous deposition of W and Mo leads to a real columnar growth competition between W and Mo. With a fixed W target current ($I_W = 140 \text{ mA}$), the Mo target current appears to be the key parameter that allows W or Mo flux to dominate and impose the columns orientation towards its target direction. However, the particle flux domination is also related to the geometry of the vacuum chamber. The distance between the targets (W and Mo) and the substrate is different (65 mm and 95 mm, respectively), despite they present practically the same sputtering yield (0.517 and 0.533 for W and Mo, respectively for an Ar^+ energy of 500 eV [39]). Therefore, quasi-vertical columns are obtained for a Mo target current intensity equal to 200 mA, despite a current intensity of only 140 mA applied to W target.

Top-view observations (Fig. 3) confirm the columnar, porous and rough morphology of W-Mo thin films. As previously observed with cross-section SEM, they also confirm that the width of the columns strongly increases with the thickness. The morphology also evolves for both thicknesses as I_{Mo} rises. At lower I_{Mo} , the main columns exhibit little nanocolumns deposited on them. As I_{Mo} increases, the width of these secondary nanocolumns increases. It is also worth noticing that smaller columns are produced for 300 nm thick films deposited with $I_{\text{Mo}} = 200 \text{ mA}$. For these operating conditions, Mo and W fluxes compete against each other. The W growth prevailing for the lowest Mo target currents gives rise to the fanning and broadening effects of the column sections perpendicularly to the W and Mo fluxes. As I_{Mo} increases, Mo

atoms impinging on the growing columns disturb the W growth leading to a less one way feed of particles and thus, bundling phenomenon of the columns is hindered.

At higher Mo target currents ($I_{\text{Mo}} = 200 \text{ mA}$, thickness = 1 μm), some clear ridges are pointed out at the columns summit which can presume a separation between W and Mo inside the columns. Moreover, the columns are less inclined and appear to be practically vertical. These films present also an asymmetric morphology for both thicknesses and whatever the Mo target current. The columns show elliptical sections that are connected along the perpendicular direction to W and Mo particle fluxes. This elliptical shape is enhanced for thicker films corresponding to a more anisotropic structure for higher thickness. W and Mo columnar thin films singly deposited with similar conditions have been reported to present the same anisotropic form [37,40]. Thin films porosity and columns anisotropy are characteristic of GLAD deposition especially when performed at grazing angles ($\alpha = 80^\circ$) [41]. This is strongly linked to the self-shadowing effect magnified at higher oblique angle deposition. The asymmetric microstructure of the columns is more specifically related to the bundling phenomenon that was mentioned in previous studies [42,43]. This phenomenon is based on the lateral connection of the columns in a direction perpendicular to the particle fluxes. This lateral growth is linked to a preferential trapping mechanism [44] that makes the lateral growth more efficient until the columns coalesce. The shadowing effect, intrinsic to the GLAD process, is also one of the important properties that lead to an asymmetric structure as it prevents the particle deposition in some positions along the parallel flux direction.

Composition of W-Mo thin films and atomic concentration ratio are determined using SEM-EDX (Table 2). All measurements are performed for both thicknesses at the center of the films. The W and Mo atomic concentrations appear to be strongly influenced by the Mo target current as shown in Fig. 4. This is particularly significant for the lowest I_{Mo} values, i.e., below 50 mA. With a fixed I_W and an increasing I_{Mo} , the atomic concentration ratio $[\text{W}]/[\text{Mo}]$ decreases for both thicknesses (300 nm and 1 μm) with a same behavior. The comparison of the ratio values points out a strong difference for both thicknesses at lower current. At lowest Mo target current ($I_{\text{Mo}} = 10 \text{ mA}$), the highest ratio is obtained with values close to 24 and 49 for 300 nm and 1 μm , respectively. As I_{Mo} increases from 20 to 50 mA, the gap ratio is gradually reduced until obtaining similar atomic concentrations at $I_{\text{Mo}} = 200 \text{ mA}$. The variation of the atomic concentration ratio can be indirectly connected to the evolution of the column angle β with I_{Mo} increase. For the lowest Mo target currents, the columns present higher inclination with a β column angle around 36° and 33° for 300 nm and 1 μm , respectively, close to the value obtained for pure W thin films ($\beta = 39^\circ$ whatever the films thickness) [37]. As a result, a low Mo target current does not disturb the growth of W columns leading to comparable values of β column angle when the deposition is performed with one W target or two W and Mo targets. W-Mo thin films deposited at the lowest I_{Mo} values are mainly composed of W. Indeed, a ratio of 49 corresponds to the presence of only 2 at. % of Mo. Therefore, the W atoms flux clearly prevails for $I_{\text{Mo}} = 10 \text{ mA}$. In contrast, the atomic concentration ratio

Table 1
Columnar tilt angle (β angle) for W-Mo thin films prepared with two thicknesses (300 nm and 1 μm) and for different Mo target currents I_{Mo} .

Mo target current I_{Mo} (mA)	300 nm	1 μm
	β angle ($\pm 2^\circ$)	β angle ($\pm 2^\circ$)
20	35	30
50	29	24
100	20	17
200	3	9

Table 2
Mo atomic concentrations (at. %) for W-Mo thin films prepared with two thicknesses (300 nm and 1 μm) and for different Mo target currents I_{Mo} .

Mo target current I_{Mo} (mA)	300 nm	1 μm
	Mo ($\pm 5\%$)	Mo ($\pm 5\%$)
10	4	2
20	7	5
30	11	7
40	15	11
50	17	14
100	34	25
150	43	36
200	52	43

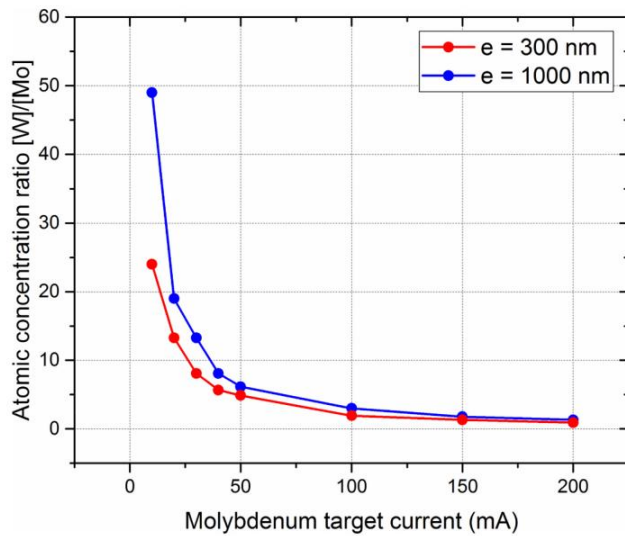


Fig. 4. W to Mo atomic concentration ratio [W]/[Mo] as a function of the Mo target current for 300 nm and 1 μm films thickness.

becomes nearly equivalent for both thicknesses at highest Mo target current ($I_{\text{Mo}} = 200$ mA) with a value close to 1, which means an equivalent W and Mo atomic concentration.

3.2. Crystallographic analysis

XRD analyses are carried out on W-Mo thin films to obtain information about the crystallographic structure evolution as function of Mo target current (Fig. 5). XRD results show different diffracted intensities for the films deposited with 300 nm and 1 μm thickness. The diffracted signals for both thicknesses mainly appear at two positions close to $2\theta = 35^\circ$ and 40° . An evolution of the relative intensity of these peaks is pointed out, the first ones being more intense than the second ones for the films deposited at 300 nm. The occurrence of these peaks is attributed to the presence of the two different α and β phases of W. Despite the higher Mo target current applied for the different thicknesses, peaks corresponding to α -W and Mo (110) cannot be distinguished. A slight asymmetry of the peaks towards the higher angles is only pointed out. This is explained by the same crystallographic structure (body-centered cubic) and very close lattice parameters between Mo and α -W ($a_{\text{W}} = 0.31652$ nm and $a_{\text{Mo}} = 0.31470$ nm). It implies quasi-identical 2θ angles of diffracted signals for both elements (theoretical positions of α -W (110) and Mo (110) are $2\theta = 40.26^\circ$ and 40.51° , respectively). Moreover, recorded peaks are not clearly defined with a quite broad shape, leading to a more difficult discrimination between W and Mo.

For XRD patterns of 300 nm thick films (Fig. 5(a)), the first detected peak around $2\theta = 35.5^\circ$ corresponds to the (200) planes of the body-centered cubic (bcc) β -W phase ($2\theta = 35.525^\circ$, ICDD-pdf # 00-047-1319). The second detected one is asymmetric and larger than the first one at $2\theta = 39.5^\circ$ – 40.5° . This asymmetric behavior is linked to the detection of the (210) planes of the β -W phase ($2\theta = 39.885^\circ$) and of the (110) planes of the α -W phase ($2\theta = 40.265^\circ$, ICDD-pdf # 00-004-0806), respectively. As the Mo target current increases, the β -W (200) peak becomes more intense while the β -W (210) peak reduces and vanishes with a further increase of Mo target current. Similarly, no modifications on the α -W (110) and/or Mo (110) peak intensity are reported. These results show that β -W phase predominates at 300 nm with a preferential orientation along the (200) planes. On the other hand, the films prepared with higher thickness (1 μm) present two peaks, at similar positions but with opposite relative intensities (Fig. 5 (b)). The first one pointed out around $2\theta = 35.5^\circ$ is also attributed to the

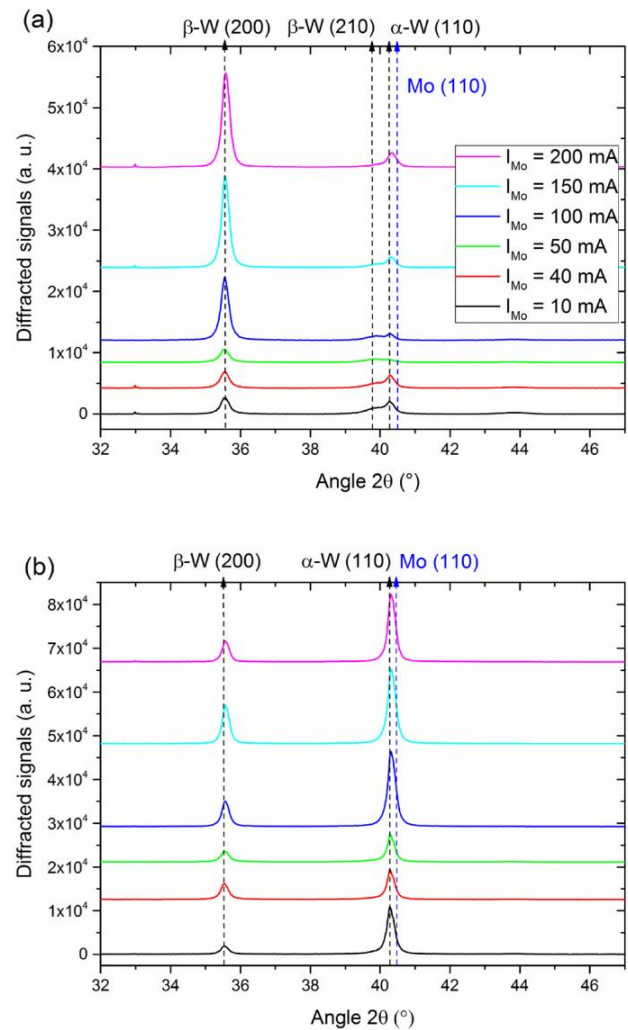


Fig. 5. XRD patterns recorded in Bragg - Brentano configuration between 32° and 47° of W-Mo thin films deposited on Si substrates and prepared by GLAD co-sputtering with various Mo target currents and two different thicknesses: (a) 300 nm and (b) 1 μm .

(200) planes of β -W phase and the second one close to $2\theta = 40^\circ$ corresponds to the (110) planes of the α -W phase and/or (110) of the Mo phase. The different W phases (α and β) are detected whatever the applied Mo target current. A slight increase of β -W (200) peak intensity versus I_{Mo} is noticed whereas α -W and/or Mo (110) peak intensity strongly increases at the same time. For 1 μm thickness, the predominance of α -W and/or Mo is noticed with a preferential orientation along the (110) planes. Furthermore, a small shift of the (110) peak position to the higher diffracted angles is observed from $2\theta = 40.27^\circ$ for $I_{\text{Mo}} = 10$ mA to $2\theta = 40.32^\circ$ for $I_{\text{Mo}} = 200$ mA. As the theoretical Mo (110) peak position is $2\theta = 40.51^\circ$, it can indicate a small influence of the Mo target current on the peak position with a shift from α -W (110) to Mo (110), suggesting the co-existence of α -W and Mo phases. A shift to lower 2θ angles from equilibrium position has been reported for Mo thin films deposited at low sputtering pressure (0.88 Pa) [45]. In our W-Mo films 1 μm thick, the position of the (110) Mo peak agrees with this shift since it is observed at 2θ close to 40.3° .

Formation of α -W and β -W (metastable A-15 structure) phases depends on the deposition conditions as films thickness, deposition rate, substrate temperature and/or sputtering pressure of inert gas [46–49].

The β -W phase is a metastable phase with the A-15 structure formed by O atoms situated at the body center lattice sites and W atoms occupying two lattice sites of each unit cell face. In contrast, the α -W phase is considered as a thermodynamically stable phase with all lattice sites occupied by a W atom. The difference between the two W phases structure generates different lattice parameters equal to $a = 0.31652$ nm for α -W and $a = 0.5040$ nm for β -W. The β -W phase is distinguished by the presence of O atoms. Their concentration should never surpass 25 at. % that correspond to W_3O stoichiometry but is regularly reported below 10 at. % [50]. It is well admitted that the β -W phase is stabilized by the incorporation of oxygen as impurities [46–50]. The occurrence of the metastable β -W phase and its transformation to stable α -W phase is dependent on many deposition parameters [51] but also on the deposition technique itself. Indeed, the presence of β -W phase is strongly influenced by the normal or oblique incidence of the flux as well as by the eventual application of a rotation to the substrate. With normal incidence, β -W evolves to α -W as the thickness of the deposit increases, even if no critical thickness value is reported [49,52]. Using GLAD conditions (high oblique incidence angle combined with substrate rotation), Karabacak *et al.* reported the creation of nanorods with only the β -W phase [53]. The predominance of β -W or α -W phases has been related to a more or less influence of the self-shadowing effect as well as to different adatom mobilities. However, it is possible to overcome the effect of self-shadowing and to obtain α -W nanorods in GLAD conditions with flipping rotation deposition mode [54]. In our study, thin films are deposited using oblique incidence conditions with a high angle ($\alpha_W = \alpha_{Mo} = 80^\circ$) but without any rotation of the substrate. XRD results indicate that the β -W phase is predominant for samples grown at 300 nm and evolves to the α -W one for samples grown at 1 μ m. In the first case, the

occurrence of the β -W phase is favored by the self-shadowing effect, characteristic of oblique incidence deposition. However, at higher thickness, an evolution to the stable α -W phase is pointed out as previously reported for thick samples deposited with normal incidence [53]. A similar behavior is obtained for GLAD W thin films grown with similar conditions, the occurrence of α -W phase being reported for W films thicker than 450 nm [37].

3.3. Nanostructural analysis

High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and scanning transmission electron microscopy combined with energy dispersive X-ray spectrometry (STEM-EDX) experiments are also carried out on the 300 nm thick W-Mo thin film deposited with $I_{Mo} = 200$ mA. This sample has been chosen since equivalent W and Mo atomic concentrations have been pointed out by SEM-EDX. Therefore, it can facilitate HRTEM and STEM-EDX analyses to detect the presence of W and Mo and study their distribution in the columns. Fig. 6(a) confirms the columnar aspect previously reported by SEM observations. The columns present crystallized areas as shown by HRTEM images (Fig. 6(b) and (c)). The combination of fast-Fourier transform patterns realized on the HRTEM images with simulated patterns of W (α and β phases) and Mo allows to point out the presence of different zone axes and phases. In Fig. 6(b), the [001] zone axis corresponds to β -W phase with crystallographic planes $\{200\}$ while in Fig. 6(c), the [001] zone axis can be related to α -W and/or Mo phase with perpendicular crystallographic planes $\{110\}$ (α -W and Mo both adopt the bcc structure with very close lattice constant with $a_W = 0.31652$ nm and $a_{Mo} = 0.31470$ nm, respectively). These results confirm the occurrence of α -W (and/or Mo)

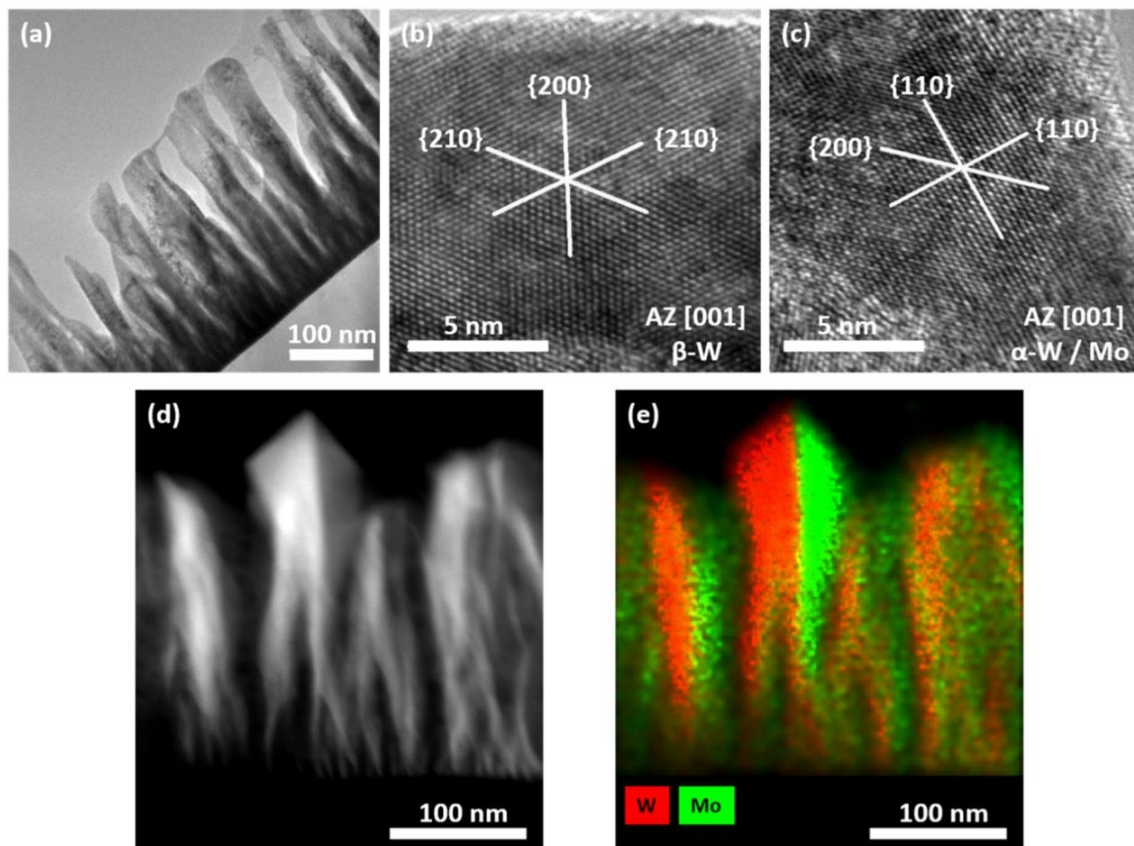


Fig. 6. (a) TEM image of columnar W-Mo thin film prepared with $I_{Mo} = 200$ mA. (b) and (c) HRTEM images of crystallized areas. (d) and (e) Dark-field STEM and hypermapping images of W-Mo thin film.

and β -W phases as previously characterized by XRD. Moreover, EDX points performed on crystallized areas allows discriminating between α -W and Mo, which are both pointed out separately. W and Mo distribution is determined by STEM-EDX in order to bring to the fore a Janus structure. The darker and brighter areas inside a given column visible in dark-field STEM image can be associated to an eventual Janus structure (Fig. 6(d)). The corresponding hypermapping image (Fig. 6(e)) which superposes W and Mo maps shows a clear separation of W and Mo elements with a net interface between them inside the column. This distribution is observed in their whole length from the silicon substrate. The presence of Janus structure has been reported for all columns observed in sufficiently thinned areas (without any superposition of several columns). These results confirm the creation of a Janus structure with W-Mo films using our deposition conditions.

Such a Janus structure has ever been obtained before for other systems as W-Cu [27] and Ta-Si [55] prepared by GLAD co-sputtering. W-Cu thin films present a Janus-like structure but only with a net dominance of W (75 at. %) inside the columns. This is not the case for W-Mo thin films characterized by a Janus structure but also equivalent W and Mo concentrations. Similar results were reported for Ta-Si thin films deposited on silica spheres and exhibiting a Janus structure with different architectures. These systems are prepared practically with the same sputtering conditions (pressure below 0.5 Pa, two facing targets). Therefore, sputtering parameters are key factors to obtain a Janus structure. More particularly, the working pressure appears to be the main parameter to consider. The chosen value equal to 0.33 Pa induces a ballistic regime with highly energetic and directional particles [56]. On the other hand, the choice of the materials to create a Janus structure must also be considered, especially the columnar aspect of each material deposited alone with the same conditions (pressure, oblique angle). GLAD W and Mo films grow following the same columnar aspect [37,57]. This is not the case for Ag [58] for which the columns are not so clearly formed and bundled. For W-Ag films [30], columns are mainly produced by W and Ag is deposited as grains around the columns. Immiscibility is also a relevant parameter, which has to be taken into account to choose the materials for the creation of a Janus structure. The study of the two different systems W-Mo and W-Ag shows that immiscibility is not completely required to select the deposited elements. W and Ag are immiscible but their co-deposition does not give rise to a Janus structure. On the other hand, W and Mo are miscible [59] and their co-deposition can create a Janus structure, especially favored by balanced and symmetric W and Mo particle fluxes. This structure is also reachable for other systems as previously reported for W-Cu couple tuning again each target current and implementing ballistic sputtering conditions, i.e. a low sputtering pressure [27]. However, the preparation of clear bi-component patterns may become a challenging task when metals exhibiting a low surface self-diffusion energy are involved (e.g., Ag in Ti-Ag films [28]).

3.4. Electrical properties and anisotropy

Using the van der Pauw method, DC electrical resistivity is measured at room temperature for all W-Mo thin films deposited on glass substrate. These measurements are carried out to study the electrical properties of W-Mo films and to better understand the effect of Mo target current and thickness variations. Fig. 7(a) and (b) shows the DC electrical resistivity and electrical anisotropy at room temperature vs. Mo target current for both thicknesses. The lowest DC electrical resistivities obtained for $I_{Mo} = 10$ mA are $\rho = 4.6 \times 10^{-6}$ and 7.1×10^{-7} Ω m for 300 nm and 1 μ m, respectively. These values are 1 to 2 orders of magnitude higher than that of bulk W and Mo ($\rho_W = 5.39 \times 10^{-8}$ Ω m and $\rho_{Mo} = 5.47 \times 10^{-8}$ Ω m at room temperature) [60]. This is linked to the higher porosity typically produced for GLAD thin films using high oblique incidence angles. The electron scattering phenomenon becomes more important due to the increased presence of voids [61].

DC electrical resistivity vs. Mo target current presents a linear

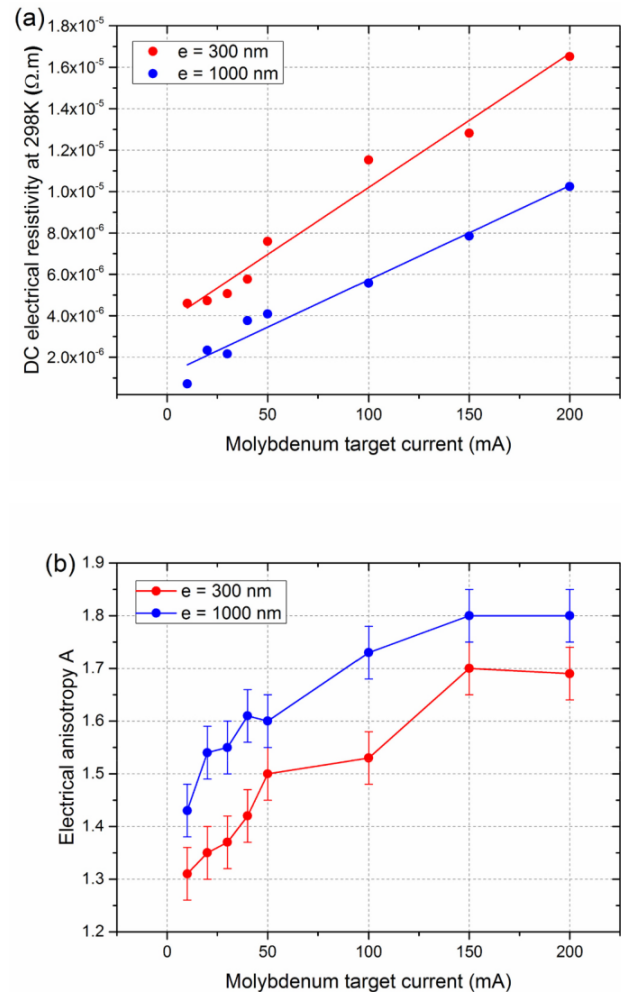


Fig. 7. (a) DC electrical resistivity and (b) electrical anisotropy at room temperature for W-Mo thin films prepared with various Mo target currents and for two different thicknesses: 300 nm and 1 μ m.

evolution for both thicknesses (300 nm and 1 μ m) as shown in Fig. 7(a). For the films with 300 nm thickness, an increase of electrical resistivity is noticed with I_{Mo} from $\rho = 4.6 \times 10^{-6}$ Ω m for $I_{Mo} = 10$ mA to $\rho = 1.6 \times 10^{-5}$ Ω m for $I_{Mo} = 200$ mA and the linear evolution gives rise to a slope around 6.47×10^{-8} Ω m mA^{-1} . The same trend is obtained for the 1 μ m films with $\rho = 7.1 \times 10^{-7}$ Ω m for $I_{Mo} = 10$ mA and $\rho = 1 \times 10^{-5}$ Ω m for $I_{Mo} = 200$ mA with practically the same slope around 4.55×10^{-8} Ω m mA^{-1} . As Mo is more resistive compared to W, this linear evolution can be explained by the gradual increase of Mo amount in the films whatever the film thickness. Both thickness series present a similar linear evolution as shown by the little slope difference being related to the quasi-similar atomic concentration between W and Mo. Despite the same electrical resistivity evolution for both thicknesses, the 300 nm films are systematically more resistive than the 1 μ m films. Previous works have shown that the electrical resistivity depends on the crystallographic structures of the elements present in the film [47,51,53]. In our study, W-Mo thin films exhibit different tungsten crystallographic phases (β -W mainly for 300 nm and α -W for 1 μ m). As β -W phase resistivity is one order of magnitude higher than that of α -W [47,51,53], 300 nm films are more resistive compared to the 1 μ m ones. Thin films thickness is also an important factor having an impact on electrical resistivity measurements. Therefore, different studies [37,62] have shown that electrical resistivity decreases with thin films thickness. All these factors explain

the higher electrical resistivity measured for all 300 nm films compared to the 1 μm ones.

The electrical anisotropy A corresponds to the ratio between electrical resistivity measured in the direction parallel ($\rho_{//}$) and perpendicular (ρ_{\perp}) to the particle flux [33]. The electrical anisotropy ratio presents the same evolution for both thicknesses as shown in Fig. 7(b). The ratio increases with Mo target current from $A = 1.3$ ($I_{\text{Mo}} = 10$ mA) to $A = 1.7$ ($I_{\text{Mo}} = 200$ mA) for 300 nm films and from $A = 1.4$ ($I_{\text{Mo}} = 10$ mA) to $A = 1.8$ ($I_{\text{Mo}} = 200$ mA) for 1 μm films. This electrical anisotropy is higher for the 1 μm films, which can be related to the morphological anisotropy of the thin films as shown from SEM observations (Fig. 3). Due to the widening of the columns as the thickness increases and assuming the lateral growth of the films, the cross-section of the columns becomes more elliptic with the thickness. Furthermore, the Mo target current also influences the surface anisotropy as the columns present more anisotropic forms (elongated shape which is emphasized). This is related to the increase of deposited particle that leads to a more important lateral growth of the columns due to the shadowing effect. This anisotropic growth correlates with electrical anisotropy and surface anisotropy. All these results show some correlations between thin films structure (morphology and crystallography) and electrical response (resistivity and anisotropy).

4. Conclusion

W-Mo thin films are prepared by simultaneous GLAD co-sputtering with two W and Mo targets, tilted with an angle $\alpha = 80^\circ$. With a fixed W target current ($I_{\text{W}} = 140$ mA) and various Mo target currents (I_{Mo} between 10 and 200 mA), two different thicknesses are prepared: 300 nm and 1 μm . The two samples series present porous and columnar aspects due to the self-shadowing effect, characteristic of GLAD. The columns are more or less inclined, becoming perpendicular to the substrate surface for the highest Mo target currents. This architecture variation is linked to the increased Mo flux, offsetting the W one. An anisotropic form of the columns is observed whatever the thickness of the films with an elongated shape of the columnar cross-sections and sharpened apexes in the direction perpendicular to W and Mo fluxes, particularly for higher Mo target currents and thicker films. XRD analyses point out a thickness effect on the crystallographic structure of the films as β -W phase predominates for 300 nm while it evolves to α -W phase for 1 μm . Since α -W and Mo phases both adopt the bcc crystallographic structure with very close lattice parameters, no clear diffracted signals allow clearly distinguishing each metal by XRD. However, TEM analyses support the presence of different α -W, α -Mo and β -W crystallized areas in a same column whereas STEM-EDX analyses confirm the occurrence of a well-separated W and Mo distribution inside a given column following its length. So, W-Mo thin films are characterized by a Janus-like structure under those growing conditions, confirming that immiscibility character of the deposited elements is not the key parameter to obtain a Janus-like structure. The electrical resistivity linearly increases as a function of the Mo target current and presents the same behavior for both thicknesses. The electrical anisotropy shows some correlations with anisotropic morphology of the columns with a more elliptical cross-section of the columns as the films thickness or Mo target current rises.

Last but not least, these Janus-like structures produced in W-Mo thin films by GLAD co-sputtering bring together two different materials in a segregated manner at the nanoscale, thus combining different metallic properties in single entity. Such architectures are typically required for applications implementing anisotropic behaviors of surfaces and interfaces such as gas sensing, bio-sensing, catalysis or microfluidics where the association of two-well separated compounds may provide enhanced performances of devices working in liquid or gaseous media.

CRedit authorship contribution statement

Houssem Boukhalfa: Writing - Data curation. Valérie Potin:

Supervision. Writing - Review & editing. Nicolas Martin: Supervision. Writing - Review & editing.

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.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

Acknowledgements

This work has been supported by the Region Bourgogne Franche-Comté and by EIPHI Graduate School (Contract 'ANR-17-EURE-0002').

References

- [1] C. Casagrande, P. Fabre, E. Raphael, M. Veysie, Janus beads: realization and behaviour at Water/Oil interfaces, *Europhys. Lett.* 9 (1989) 251–255, <https://doi.org/10.1209/0295-5075/9/3/011>.
- [2] P.G. de Gennes, *Soft matter, Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 645–648, <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.64.645>.
- [3] K.P. Yuet, D.K. Hwang, R. Haghgoie, P.S. Doyle, Multifunctional superparamagnetic Janus particle, *Langmuir* 26 (2010) 4281–4287, <https://doi.org/10.1021/la903348s>.
- [4] S.K. Smoukov, S. Gangwal, M. Marquez, O.D. Velez, Reconfigurable responsive structures assembled from magnetic Janus particle, *Soft Matter* 5 (2009) 1285–1292, <https://doi.org/10.1039/B814304h>.
- [5] A. Kirillova, C. Schliebe, G. Stoychev, A. Jakob, H. Lang, A. Synytska, Hybrid hairy Janus particle decorated with metallic nanoparticle for catalytic applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 21218–21225, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b05224>.
- [6] M.D. McConnell, M.J. Kraeutler, S. Yang, R.J. Composto, Patchy and multiregion Janus particle with tunable optical properties, *Nano Lett.* 10 (2010) 603–609, <https://doi.org/10.1021/nl903636r>.
- [7] Y. Duan, X. Zhao, M. Sun, H. Hao, Research advances in the synthesis, application, assembly, and calculation of Janus materials, *Ind. Eng. Chem. Res.* 60 (2021) 1071–1095, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04304>.
- [8] M. Yoshida, K.-H. Roh, S. Mandal, S. Bhaskar, D. Lim, H. Nandivada, X. Deng, J. Lahann, Structurally controlled bio-hybrid materials based on unidirectional Association of Anisotropic Microparticle with human endothelial cells, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4920–4925, <https://doi.org/10.1002/adma.200901971>.
- [9] Y. Ye, J. Luan, M. Wang, Y. Chen, D.A. Wilson, F. Peng, Y. Tu, Fabrication of self-propelled micro- and nanomotors based on Janus structures, *Chem. Eur. J.* 25 (2019) 1–19, <https://doi.org/10.1002/chem.201983762>.
- [10] X. Pang, C. Wan, M. Wang, Z. Lin, Strictly biphasic soft and hard Janus structures: synthesis, properties, and applications, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 5524–5538, <https://doi.org/10.1002/anie.201309352>.
- [11] A. Walther, A.H.E. Muller, Janus particle, *Soft Matter* 4 (2008) 663–668, <https://doi.org/10.1039/B718131K>.
- [12] S. Pradhan, D. Ghosh, S. Chen, Janus nanostructures based on Au–TiO₂ heterodimers and their photocatalytic activity in the oxidation of methanol, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1 (2009) 2060–2065, <https://doi.org/10.1021/am900425v>.
- [13] L. Su, L. Wang, J. Xu, Z. Wang, X. Yao, J. Sun, J. Wang, D. Zhang, Competitive lateral flow immunoassay relying on Au–SiO₂ Janus nanoparticle with an asymmetric structure and function for furazolidone residue monitoring, *J. Agric. Food Chem.* 69 (2021) 511–519, <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c06016>.
- [14] L. Landgraf, P. Ernst, I. Schick, O. Köhler, H. Oehring, W. Tremel, I. Hilger, Antioxidative effects and harmlessness of asymmetric Au@Fe₃O₄ Janus particle on human blood cells, *Biomaterials* 35 (2014) 6986–6997, <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.04.111>.
- [15] D. Li, Y. He, S. Wang, On the rotation of the Janus CuO/CuS colloids formed at a Pickering emulsion interface, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 12927–12929, <https://doi.org/10.1021/jp903262c>.
- [16] S. Yang, P.J. Hricko, P.-H. Huang, S. Li, Y. Zhao, Y. Xie, F. Guo, L. Wang, T. J. Huang, Superhydrophobic surface enhanced raman scattering sensing using janus particle arrays realized by site-specific electrochemical growth, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 542–547, <https://doi.org/10.1039/C3TC31635A>.
- [17] S.-H. Kim, A. Abbaspourrad, D.A. Weitz, Amphiphilic crescent-moon-shaped microparticle formed by selective adsorption of colloids, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 5516–5524, <https://doi.org/10.1021/ja200139w>.
- [18] L. Cheng, G. Zhang, L. Zhu, D. Chen, M. Jiang, Nanoscale tubular and sheathlike superstructures from hierarchical self-assembly of polymeric Janus particle, *Angew. Chem.* 47 (2008) 10171–10174, <https://doi.org/10.1002/ange.200803315>.

- [19] S. Yang, F. Guo, B. Kiraly, X. Mao, M. Lu, K.W. Leong, T.J. Huang, Microfluidic synthesis of multifunctional janus particle for biomedical applications, *Lab Chip* 12 (2012) 2097–2102, <https://doi.org/10.1039/C2LC90046G>.
- [20] A. Kierulf, M. Azizi, H. Eskandarloo, J. Whaley, W. Liu, M. Perez-Herrera, Z. You, A. Abbaspoura, Starch-based janus particle: proof-of-concept heterogeneous design via a spin-coating spray approach, *Food Hydrocoll.* 91 (2019) 301–310, <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.01.037>.
- [21] R.J. Archer, A.J. Parnell, A.I. Campbell, J.R. Howse, S.J. Ebbens, A pickering emulsion route to swimming active Janus colloids, *Adv. Sci.* 5 (2018), 1700528, <https://doi.org/10.1002/advsc.201700528>, 9 pp.
- [22] V. Potin, A. Cacucci, N. Martin, Correlations between structure, composition and electrical properties of tungsten /tungsten oxide periodic multilayers sputter deposited by gas pulsing, *Superlattices Microstruct.* 101 (2017) 127–137, <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.10.071>.
- [23] V. Potin, A. Cacucci, N. Martin, Correlation between deposition parameters of periodic titanium metal/oxide nanometric multilayers and their chemical and structural properties investigated by STEM-EELS, *Micron* 101 (2017) 62–68, <https://doi.org/10.1016/j.micron.2017.06.008>.
- [24] K. Robbie, M.J. Brett, Sculptured thin films and glancing angle deposition: growth mechanics and applications, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997) 1460–1465, <https://doi.org/10.1116/1.580562>.
- [25] A. Rashidi, M.W. Issa, I.T. Martin, A. Avishai, S. Razavi, C.L. Wirth, Local measurement of Janus particle cap thickness, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 30925–30929, <https://doi.org/10.1021/acsami.8b11011>.
- [26] M.M. Hawkeye, M.J. Brett, Glancing angle deposition: fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A* 25 (2007) 1317–1335, <https://doi.org/10.1116/1.2764082>.
- [27] R.El Beainou, N. Martin, V. Potin, P. Pedrosa, M.Arab Pour Yazdi, A. Billard, Correlation between structure and electrical resistivity of W-Cu thin films prepared by GLAD co-sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 313 (2017) 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.039>.
- [28] P. Pedrosa, A. Ferreira, N. Martin, M.Arab Pour Yazdi, A. Billard, S. Lanceros-Méndez, F. Vaz, Nano-sculptured Janus-like TiAg thin films obliquely deposited by GLAD co-sputtering for temperature sensing, *Nanotechnology* 29 (2018), 355706, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aacba8>, 11 pp.
- [29] Y. He, J. Wu, Y. Zhao, Designing catalytic nanomotors by dynamic shadowing growth, *Nano Lett.* 7 (2007) 1369–1375, <https://doi.org/10.1021/nl070461j>.
- [30] H. Boukhalfa, V. Potin, N. Martin, Microstructural analysis and electrical behaviours of co-sputtered W-Ag thin films with a tilted columnar architecture, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 54 (2021), 255304, <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abf312>, 9pp.
- [31] S.Y. Davydov, Calculation of the activation energy for surface self-diffusion of transition-metal atoms, *Phys. Solid State* 41 (1999) 8–10, <https://doi.org/10.1134/1.1130717>.
- [32] P. Stadelmann, JEMS-EMS Java Version CIME-EPFL, Lausanne, Switzerland.n.d.
- [33] O. Bierwagen, R. Pomraenke, S. Eilers, W.T. Masselink, Mobility and carrier density in materials with anisotropic conductivity revealed by van der Pauw measurements, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 165307–165312, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.165307>.
- [34] T. Karabacak, J.P. Singh, Y.-P. Zhao, G.-C. Wang, T.-M. Lu, Scaling during shadowing growth of isolated nanocolumns, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 125408–125412, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.125408>.
- [35] D.O. Smith, M.S. Cohen, G.P. Weiss, Oblique-incidence anisotropy in evaporated permalloy films, *J. Appl. Phys.* 31 (1960) 1755–1762, <https://doi.org/10.1063/1.1735441>.
- [36] P. Solar, A. Choukourov, J. Hanus, E. Pavlova, D. Slavinska, H. Biederman, Nanocomposite structured thin films by magnetron sputtering at glancing angle deposition, in: *Proceedings of the International Plasma Chemistry Society*, Bochum, Germany, 2009, pp. 27–31.
- [37] A. Chargui, R. El Beainou, A. Mosset, S. Euphrasie, V. Potin, P. Vairac, N. Martin, Influence of thickness and sputtering pressure on electrical resistivity and elastic wave propagation in oriented columnar tungsten thin films, *Nanomaterials* 10 (2020) 81–99, <https://doi.org/10.3390/nano10010081>.
- [38] L. Abelmann, C. Lodder, Oblique evaporation and surface diffusion, *Thin Solid Films* 305 (1997) 1–21, [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00095-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00095-3).
- [39] Y. Yamamura, H. Tawara, Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monoatomic solids at normal incidence, in: *Research Report NIFS-Data-23*, 1995.
- [40] R. Krishnan, M. Riley, S. Lee, T.-M. Lu, Vertically aligned biaxially textured molybdenum thin films, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 064311–064316, <https://doi.org/10.1063/1.3638452>.
- [41] M.O. Jensen, M. Brett, Porosity engineering in glancing angle deposition thin films, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 80 (2005) 763–768, <https://doi.org/10.1007/s00339-004-2878-5>.
- [42] R. El Beainou, A. Garcia-Valenzuela, M. Raschetti, J.M. Cote, R. Alvarez, A. Palmero, N. Martin, A 4-view imaging to reveal microstructural differences in obliquely sputter-deposited tungsten films, *Mater. Lett.* 264 (2020) 127381–127384, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127381>.
- [43] A. Barranco, A. Borrás, A.R. Gonzalez-Elipse, A. Palmero, Perspectives on oblique angle deposition of thin films: from fundamentals to devices, *Prog. Mater. Sci.* 76 (2016) 59–153, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.06.003>.
- [44] R. Alvarez, C. Lopez-Santos, J. Parra-Barranco, V. Rico, A. Barranco, J. Cotrino, A. R. Gonzalez-Elipse, A. Palmero, Nanocolumnar growth of thin films deposited at oblique angles: beyond the tangent rule, *J. Vac. Sci. Technol. B* 32 (2014) 041802–041807, <https://doi.org/10.1116/1.4882877>.
- [45] P. Chelvanathan, S.A. Shahahmadi, F. Arith, K. Sobayel, M. Aktharuzzaman, K. Sopian, F.H. Alharbi, N. Tabet, N. Amin, Effects of RF magnetron sputtering deposition process parameters on the properties of molybdenum thin films, *Thin Solid Films* 638 (2017) 213–219, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.07.057>.
- [46] J.-S. Lee, J. Cho, C.-Y. You, Growth and characterization of α and β phase tungsten films on various substrates, *J. Vac. Sci. Technol. A* 34 (2016) 021502–021506, <https://doi.org/10.1116/1.4936261>.
- [47] M.J. O'Keefe, J.T. Grant, Phase transformation of sputter deposited tungsten thin films with A15 structure, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 9134–9141, <https://doi.org/10.1063/1.362584>.
- [48] K. Barmak, J. Liu, Impact of deposition rate, underlayers, and substrates on β -tungsten formation in sputter deposited films, *J. Vac. Sci. Technol. A* 35 (2017) 061516–061521, <https://doi.org/10.1116/1.5003628>.
- [49] I.A. Weerasekera, S. Ismat Shah, D.V. Baxter, K.M. Unruh, Structure and stability of sputter deposited beta-tungsten thin films, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 3231–3233, <https://doi.org/10.1063/1.111318>.
- [50] M.J. O'Keefe, J.T. Grant, J.S. Solomon, Magnetron sputter deposition of A-15 and bcc crystal structure tungsten thin films, *J. Electron. Mater.* 24 (1995) 961–967, <https://doi.org/10.1007/BF02652968>.
- [51] F.T.N. Vüllers, R. Spolenak, Alpha- vs. beta-W nanocrystalline thin films: a comprehensive study of sputter parameters and resulting materials' properties, *Thin Solid Films* 577 (2015) 26–34, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.01.030>.
- [52] S.M. Rosnagel, I.C. Noyan, C. Cabral Jr., Phase transformation of thin sputter-deposited tungsten films at room temperature, *J. Vac. Sci. Technol. B* 20 (2002) 2047–2051, <https://doi.org/10.1116/1.1506905>.
- [53] T. Karabacak, A. Mallikarjunan, J.P. Singh, D. Ye, G.-C. Wang, T.-M. Lu, β -phase tungsten nanorod formation by oblique-angle sputter deposition, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 3096–3098, <https://doi.org/10.1063/1.1618944>.
- [54] L. Chen, T.-M. Lu, G.-C. Wang, Creation of biaxial body center cubic tungsten nanorods under dynamic shadowing effect, *Thin Solid Films* 539 (2013) 65–69, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.04.151>.
- [55] C.M. Zhou, H.F. Li, D. Gall, Multi-component nanostructure design by atomic shadowing, *Thin Solid Films* 517 (2008) 1214–1218, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.05.049>.
- [56] H. Boukhalfa, V. Potin, N. Martin, Ballistic and thermalized regimes to tune structure and conducting properties of W-Mo thin films, *Vacuum* 204 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111347>, 111347–10.
- [57] R. Krishnan, M. Riley, S. Lee, T.-M. Lu, Vertically aligned biaxially textured molybdenum thin films, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 064311–064315, <https://doi.org/10.1063/1.3638452>.
- [58] D.A. Gish, F. Nsiah, M.T. McDermott, M.J. Brett, Localized surface plasmon resonance biosensor using silver nanostructures fabricated by glancing angle deposition, *Anal. Chem.* 79 (2007) 4228–4232, <https://doi.org/10.1021/ac0622274>.
- [59] W/Mo phases diagram, in: *catcalcpbase*, 2022. <https://sites.google.com/site/catcalcpbase/metal/w/w-mo>.
- [60] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet Version 2005, CRC Press, FL, Boca Raton, 2005. <https://www.hbcp.chemnetbase.com>.
- [61] A. Besnard, N. Martin, L. Carpentier, B. Gallas, A theoretical model for the electrical properties of chromium thin films sputter deposited at oblique incidence, *J. Phys. D* 44 (2011) 215301–215308, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/21/215301>.
- [62] E. Elangovan, M.P. Singh, K. Ramamurthi, Studies on structural and electrical properties of spray deposited SnO₂: F thin films as a function of film thickness, *Mater. Sci. Eng. B* 113 (2004) 143–148, <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.07.072>.

3. Article 3

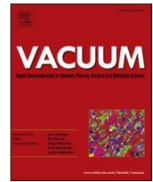
Vacuum 204 (2022) 111347



Contents lists available at ScienceDirect

Vacuum

journal homepage: www.elsevier.com/locate/vacuum



Ballistic and thermalized regimes to tune structure and conducting properties of W–Mo thin films

Housseem Boukhalfa^a, Valérie Potin^a, Nicolas Martin^{b,*}

^a Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), UMR 6303 CNRS Université Bourgogne Franche-Comté, 9, Avenue Alain Savary, BP 47 870, F-21078, Dijon Cedex, France

^b Institut FEMTO-ST, UMR 6174 CNRS Université Bourgogne Franche-Comté, 15B, Avenue des Montboucons, 25030, Besançon Cedex, France

ARTICLE INFO

Keywords:
Thin films
Co-sputtering
Ballistic particles
Thermalization
Columns
Electrical resistivity

ABSTRACT

W–Mo thin films are prepared by magnetron co-sputtering using glancing angle deposition. The same deposition angle $\alpha_W = \alpha_{Mo} = 80^\circ$ is used for both W and Mo targets. Two different sputtering pressures are used: 0.33 Pa and 1.5 Pa, which correspond to ballistic and thermalized regimes of sputtered atoms, respectively. For each regime, W target current is kept at $I_W = 140$ mA, whereas Mo target current gradually changes from $I_{Mo} = 10$ –200 mA. Both regimes present porous thin films with inclined columns due to the shadowing effect that characterizes the films prepared with high oblique angle. Surface and cross-section morphologies exhibit elliptically bounded columns for the ballistic regime while they change to a cauliflower-like structure as thermalization prevails. At low pressure, the column angle β decreases with Mo target current and a Mo-enrichment of the films is noticed. Films are poorly crystallized at high pressure whatever the Mo target current with a high resistive behavior. The electrical resistivity vs. Mo content follows a rule of mixtures for films prepared at low pressure, whereas these deposited at high pressure correlate with a corrected Nordheim's law.

1. Introduction

Thin films are materials defined by a low thickness comprised between a few nanometers and several micrometers. Thin films production has begun during the Antiquity and more precisely during the middle bronze age (more than 5000 years ago [1]). Indeed, Egyptians produced gold thin films characterized by a thickness below 300 nm and used them for decoration and optics. Since this period, different civilizations contributed to thin films production in term of techniques and materials. However, the important development on thin films took place at the end of 1700s and in the early 1800s with the development of vacuum technology, scientists being focused on the investigation of thin films properties and on their growth behavior. Films were prepared by electrodeposition on copper using voltaic pile, antireflective coatings were deposited on glass telescope lenses using concentrated sulfuric acid and vanadium pentoxide films were obtained using sol-gel technique. Afterwards, iron oxide thin films were sputter deposited on silver substrate [1]. The continuous development carried out on thin films production from centuries until these days opened the doors to use them in different industrial domains and applications such as electronics, nanotechnology, sensors, etc. [2].

Thin films development is related to the improvement of deposition techniques helping to create innovative films with higher performances. Nowadays, among the different elaboration methods for thin films production, we focus on DC magnetron sputtering physical vapor deposition (PVD) combined with the glancing angle co-deposition technique. This deposition technique is based on the same working principles as GLAD (GLancing Angle Deposition) technique with the use of several targets instead of only one. Basically, GLAD technique [3] allows modifying the films structure and density by inclining the target with respect to the substrate (deposition angle α). Thin films porosity increases with deposition angle, leading to an increase of the specific surface, particularly interesting for applications such as catalysis or gas sensors [4,5]. Three-dimensional Ta–Si thin films were grown on silica spheres with the GLAD co-sputtering technique using two opposite Ta and Si targets. Deposition was performed simultaneously or sequentially leading to laterally or vertically separated Ta and Si components [6,7]. Simultaneous co-deposition with two different targets was also performed for W–Cu [8], W–Ag [9], Ti–Ag [10], NiWO [11] and so on.

Films structure and properties highly depend on the operating parameters as the deposited materials themselves, the current applied to each target, the target-to-substrate distance, the inert gas nature or the

* Corresponding author.

E-mail address: nicolas.martin@femto-st.fr (N. Martin).

<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111347>

Received 16 May 2022; Received in revised form 15 July 2022; Accepted 16 July 2022

Available online 30 July 2022

0042-207X/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

pressure. This latter appears to be a key deposition parameter that influences the structure and therefore the properties of co-deposited thin films as shown for W–Cu [12]. Indeed, the pressure variation from low values to high ones induces a switchover between two different regimes during films deposition. The ballistic and thermalized regimes characterize the films deposited at low and high pressure, respectively [10,13,14]. The mean free path λ of sputtered particles depends on the sputtering gas pressure imposed during the film deposition. For low λ values (e.g., below a few mm), the sputtered particles undergo numerous collisions leading to a thermalized regime (diffusive behavior) characterized by a loss of kinetic energy and directionality. Due to collisions with inert gas atoms (e.g., argon), sputtered particles become thermalized with a kinetic energy in the order of 1 eV. In contrast, for high λ values (higher than several cm), the ballistic regime corresponds to a few collisions inducing more energetic and directional particles. Between the high and low pressures, both ballistic and thermalized regimes coexist. The calculation of the thermalization degree helps to determine the balance between ballistic and thermalized regimes [13]. Indeed, low (<1) and high (>1) thermalization degrees correspond to ballistic and thermalized regimes, respectively. For GLAD thin films, the thermalization degree has been calculated to determine the type of regime of sputtered atoms and their effect on the different films properties as Au [13], Ti [14], TiO₂ [15], W [16] while for co-deposited thin films, a qualitative approach was mainly performed [12,17]. It is also worth noticing that theoretical and experimental studies about the GLAD process involving a single source of atoms prosper in the literature for the last ten years. However, investigations reporting the GLAD co-deposition process with at least two sources begin to be significant with an experimental approach remaining as the most pragmatic method.

In this paper, we study W–Mo thin films prepared by DC magnetron co-sputtering using GLAD technique with two different W and Mo targets. Structural and electrical properties of thin films strongly depend on many deposition parameters. For our study, the sputtering pressure is a key parameter since it allows playing with the direction and the energy of the sputtered particles, and so understanding the role of regimes (ballistic or thermalized) on the final structure of GLAD co-deposited W–Mo films. Using two different targets, varying the current intensity applied on one of them can also have an impact on films microstructure and composition. Other parameters such as deposition angles, distances between the substrate and the targets and the current intensity applied on tungsten target are fixed. Only two parameters are modified, the argon pressure with a low- and a high-pressure value (0.33 Pa and 1.5 Pa corresponding to the ballistic and thermalized regimes, respectively) and the current intensity applied on molybdenum target that varies from 10 to 200 mA. The effect of these two opposite sputtering pressures and Mo current intensity on the morphology, crystallography and electrical resistivity of W–Mo thin films is studied and discussed.

2. Experimental details

W–Mo thin films are deposited at room temperature on glass and silicon substrates by DC magnetron sputtering using two opposite metallic targets (51 mm of diameter and 99.9% purity): tungsten and molybdenum. They are located inside a 40 L homemade vacuum chamber pumped down to a pressure below 10^{-5} Pa. The distance between W and Mo target centers and the substrate are fixed to 65 mm and 95 mm, respectively. W and Mo targets are inclined with the same oblique angle $\alpha = 80^\circ$, corresponding to the angle between the substrate normal and the target normal. This deposition configuration is the same as for W–Ag thin films deposition [9]. Thin films are deposited in a pure argon atmosphere with two different flow rates of 4.4 and 20 sccm, corresponding to sputtering pressures of 0.33 and 1.5 Pa, respectively. All substrates are cleaned with acetone and ethanol before deposition. For both pressures, W–Mo thin films are prepared using a fixed W target current $I_W = 140$ mA and various Mo target currents I_{Mo} between 10 and

200 mA. Deposition times are adjusted to get a 300 nm film thickness whatever the Mo target current and pressure. Table 1 summarizes operating conditions for both sputtering pressures.

Structural analyzes are carried out on the films deposited on silicon substrates. Thin films morphology is studied from top and cross-section views using JEOL JSM 7600F and Hitachi SU8230 scanning electron microscopes. Energy dispersive X-ray spectrometry (EDX) attached to SEM is used during surface observations to determine the atomic concentration of W and Mo for all films. The crystallographic structure is characterized by X-ray diffraction (XRD) technique using a Bruker D8 focus diffractometer with a copper X-ray tube ($\lambda_{Cu} = 0.15419$ nm) with a Bragg-Brentano configuration. Scans are recorded with 2θ from 20° to 120° with a step of 0.02° per 1s. Electrical resistivity is measured at room temperature using the four-probe van der Pauw method for films deposited on glass. The electrical anisotropy [18] defined as the ratio between electrical resistivity measured following perpendicular and parallel directions to the sputtered particle fluxes is also determined.

3. Results and discussion

It is well known that the transport mechanisms of sputtered particles between substrate and target can affect the films growth. Alvarez et al. [14] defined a key parameter, namely the thermalization degree Ξ (dimensionless), as a function of the sputtering pressure P (Pa) and the target-to-substrate distance L (m), following:

$$\Xi = C \times P \times L \quad (1)$$

Where C is a constant depending on the geometrical cross-section for an elastic collision between a sputtered and a gas atom, the gas temperature, and the number of elastic collisions required for thermalization of a sputtered atom. This number of elastic collisions η is determined from the following relationship proposed by Westwood [19]:

$$\eta = \frac{\ln\left(\frac{v_s}{v_0}\right)}{\ln\left(\frac{v_t}{v}\right)} \quad (2)$$

It represents the number of collisions needed to reduce the initial velocity v_0 (m s^{-1}) of a sputtered atom to the thermal velocity v_g (m s^{-1}). The ratio v_t/v depends on masses of gas and sputtered atom (velocity of such sputtered atom changing from v to v_t in the direction of v after the collision). Taking a gas temperature of 300 K and an ejection energy of 5 eV for sputtered atoms, calculations give $\eta = 9$ and 5 for W and Mo, respectively.

For a thermalization degree $\Xi < 1$, the transport behavior of sputtered atoms mainly follows a ballistic regime, whereas a thermalized regime is considered for $\Xi > 1$. On the other hand, the flux Φ_B of ballistic sputtered atoms can be determined vs. thermalization degree from:

$$\Phi_B = \Phi_0 \times \frac{1 - e^{-\Xi}}{\Xi} \quad (3)$$

Where Φ_0 is the flux of sputtered atoms at the target (arb. units), and thus for a given deposition angle α , it becomes:

$$\Phi_B(\alpha) = \Phi_0 \times e^{-\Xi} \times \cos(\alpha) \quad (4)$$

Assuming a deposition angle $\alpha = 80^\circ$ for both targets, the target-to-substrate distances (65 mm and 95 mm for W and Mo, respectively), a gas temperature $T = 300$ K, and considering the number of elastic collisions required for thermalization for W and Mo atoms as $\eta = 9$ and 5, respectively, ballistic and thermalized proportions can be calculated as a function of the sputtering pressure for a deposition angle $\alpha = 80^\circ$ (Fig. 1a) and for conventional sputtering, i.e. $\alpha = 0^\circ$ (Fig. 1b).

For $\alpha = 80^\circ$, both metals experience a rapid thermalization effect as the sputtering pressure rises from 0.33 to 1.5 Pa. It is also worth noting that the thermalization degree for W (Mo) increases from $\Xi = 0.3$ (0.6)

Table 1
Deposition parameters of W–Mo thin films at low (0.33 Pa) and high (1.5 Pa) pressure.

Pressure P (± 0.01 Pa)	Mo target current I_{Mo} (± 1 mA)	10	20	30	50	100	150	200
0.33	W target voltage	264	263	262	283	274	272	271
	U_W (± 3 V)							
	Mo target voltage	257	254	258	290	295	303	314
	U_{Mo} (± 3 V)							
	Deposition rate (± 30 nm h $^{-1}$)	430	500	500	510	560	670	680
	Column angle β ($\pm 2^\circ$)	36	35	34	29	20	10	4
1.50	W target voltage	279	280	282	281	279	281	281
	U_W (± 3 V)							
	Mo target voltage	193	201	208	220	238	250	258
	U_{Mo} (± 3 V)							
	Deposition rate (± 30 nm h $^{-1}$)	750	790	820	840	910	1070	1180
	Column angle β ($\pm 2^\circ$)	17	18	17	16	14	9	8

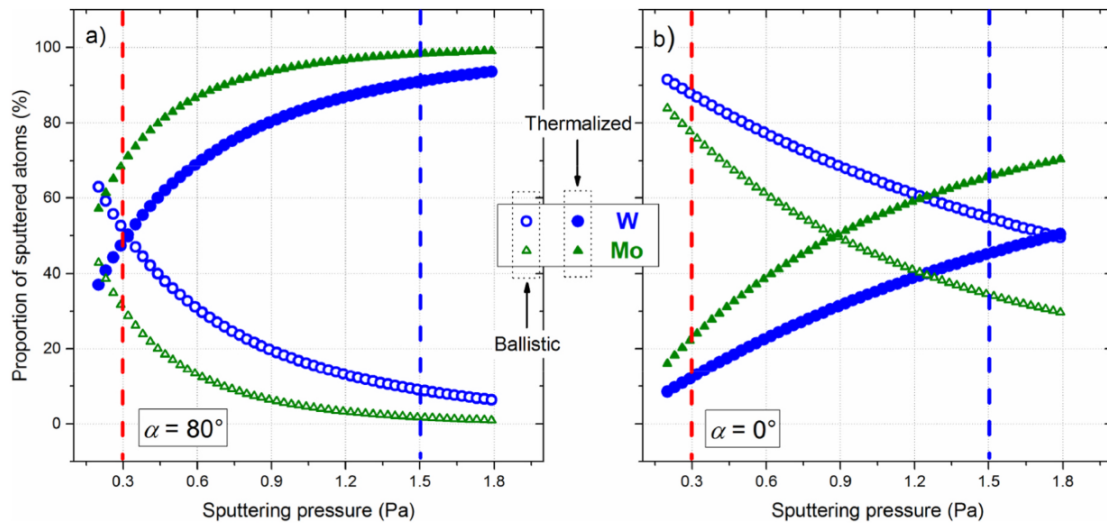


Fig. 1. Proportion of thermalized (fill symbols) and ballistic (open symbols) W and Mo sputtered atoms vs. sputtering pressure calculated for a deposition angle: a) $\alpha = 80^\circ$ and b) $\alpha = 0^\circ$ (conventional sputtering). Red and blue dashed lines correspond to sputtering pressures of 0.33 and 1.5 Pa, respectively.

to 1.4 (2.7) as the sputtering pressure changes from 0.33 to 1.5 Pa. For the lowest sputtering pressure (0.33 Pa), the proportion of ballistic W atoms is 49% (28% for Mo) and abruptly drops to 9.0% (1.7%) at 1.5 Pa. As a result, most of the W and Mo sputtered atoms are thermalized by the Ar background gas for the highest sputtering pressure, whereas a ballistic regime balances with the thermalized one at 0.33 Pa. These results well agree with investigations previously reported by Garcia-Martin et al. [15]. Self-shadowing mechanisms and collisional processes of sputtered particles (especially thermalization degree) have to be considered to discuss morphology and inclination of the resulting nanocolumns. Thermalization effect becomes less significant when films are deposited by conventional sputtering with $\alpha = 0^\circ$ (Fig. 1b). At low sputtering pressure (0.33 Pa), the ballistic regime is predominant for W as well as Mo atoms. The influence of atomic mass is clearly illustrated at high pressure (1.5 Pa) since more than half part of W atoms remain in the ballistic regime, whereas majority of Mo atoms (about 65%) are thermalized.

Pedrosa et al. [20] studied Ti thin films with different argon pressures and showed that when $\Xi < 1$, the incident particles present some high energy and directivity, the contribution being mainly ballistic. Rising the argon sputtering pressure leads to an increase of the thermalization degree Ξ , which favors the biased diffusion contribution while the kinetic energy-induced mobility process decreases due to the enhanced thermalization of the particles with pressure. The sputtered particles become less directional and also less energetic as Ξ increases.

Fig. 2 shows the deposition rate of W–Mo thin films produced with

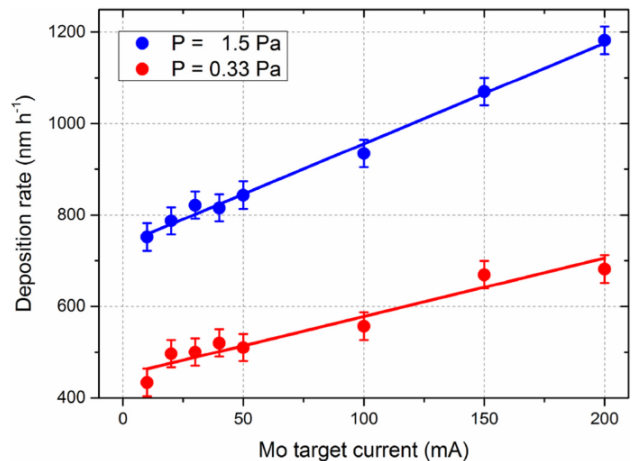


Fig. 2. Deposition rate as a function of the Mo target current and for two argon sputtering pressures: 0.33 and 1.5 Pa.

two different argon pressures (0.33 and 1.5 Pa), with a fixed W target current of 140 mA and various Mo target currents between 10 and 200 mA.

The deposition rate corresponds to the thickness of the films

measured by profilometry divided by the deposition time. For both pressures, the deposition rate presents a linear evolution vs. Mo target current. As I_{Mo} changes from 10 to 200 mA, it increases from 433 to 681 nmh^{-1} at low pressure with a slope of $1.3 \text{ nmh}^{-1}\text{mA}^{-1}$ while it varies from 751 to 1182 nmh^{-1} at high pressure with a slope of $2.2 \text{ nmh}^{-1}\text{mA}^{-1}$. The increase of the deposition rate with Mo target current is linked to the similar increase of the Mo target voltage (Table 1). The latter being connected to the argon ions impinging on the target, it enhances the sputtering yield and thus the amount of Mo atoms on the

substrate. The deposition rate evolution with target current variation was also studied for co-deposited thin films with the GLAD technique. For W–Cu thin films [12], it was reported that the modification of both W and Cu current intensities affects the deposition rate of the whole film. For co-sputtering, each target presents its own deposition rate that is related to the current intensity applied on it and the deposition rate of the whole film is a combination between these two deposition rates.

Despite a similar linear behavior with Mo target current for both argon pressures, the deposition rate presents higher values at high

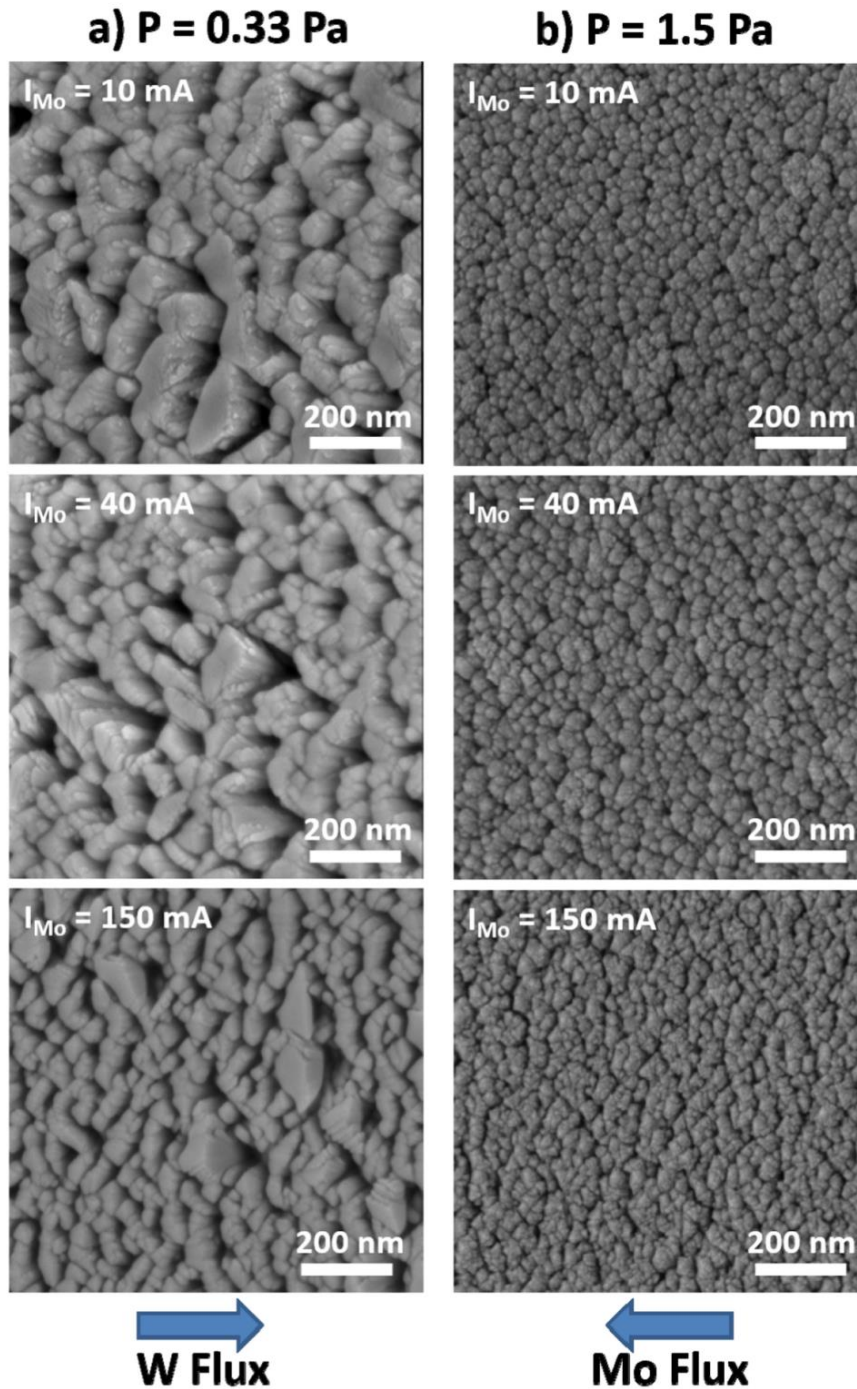


Fig. 3. Top observations by SEM of W–Mo thin films deposited with a sputtering pressure of: a) 0.33 Pa and b) 1.5 Pa. A fixed W target current ($I_W = 140 \text{ mA}$) and various Mo target currents from 10 to 150 mA are used.

pressure than at low pressure implementing the same sputtering conditions (target-to-substrate distances, Mo and W current intensities). Deposition rate of metallic thin films deposited by conventional sputtering ($\alpha = 0^\circ$) obviously depends on the pressure. Trend varies as a function of the nature of the sputtered material, especially his weight compared to that of the plasma gas [21]. The increase of deposition rate is greatest for the sputtered material with highest atomic weight, which is mainly connected to the relative mass of the sputtered atom compared with the gas atom. The greater the relative mass of the sputtered atom, the greater the deposition rate is at high pressure (persistence of the initial direction of travel towards the substrate). This persistence is well illustrated in Fig. 1b where W atoms (heavier than Mo) keep a significant ballistic character at high pressure (1.5 Pa), whereas Mo atoms become more thermalized. At first, deposition rate can be considered as the mixture between the highly directed and energetic ballistic contribution and the thermalized contribution characterized by an energy loss of the atoms and their random movements in the plasma gas [14]. When the pressure increases, the concentration of argon atoms also increases inducing more collisions with the W and Mo particles. At high pressure (1.5 Pa), the effect of thermalization is even more marked by GLAD with $\alpha = 80^\circ$ (Fig. 1a). As a result, this higher deposition rate measured as pressure rises is mainly assigned to the enhanced proportion of thermalized atoms (W and Mo) impinging on the growing film (such a proportion being particularly favored for high deposition angle).

W–Mo thin films are examined by scanning electron microscopy (SEM) to reveal the effect of pressure and Mo target current variations on their morphology. Figs. 3 and 4 show surface and cross section observations of three different W–Mo thin films (with $I_{Mo} = 10, 40$ and 150 mA) and for both pressures. SEM views are only displayed from the center of the substrate holder as similar morphologies are pointed out along the specimen whole length except at the extremities.

All studied films prepared with different sputtering conditions present a columnar aspect with important voids and well separated and inclined columns. This films morphology is highly related to the self-shadowing effect [22] that is especially present in GLAD films and enhanced for high deposition angle α . Surface observations point out two different surface morphologies due to argon sputtering pressure

variations. At low pressure, an asymmetric morphology of the columns (elliptical structure) is observed with a lateral connection between them in the direction perpendicular to the particle fluxes. This asymmetric microstructure is related to the self-shadowing effect, the connection of the columns being favored in the direction perpendicular to the particle fluxes [23,24]. This anisotropic behavior has been previously reported for different GLAD thin films based on W or Mo (using only one metallic target) [25,26] but also for co-deposited ones as W–Cu [12]. Based on the top observations by SEM of W–Mo films (Fig. 3a) and with a simple image analysis as suggested by El Beainou et al. [27], the effective widths of the columns (parallel and perpendicular to the particle fluxes) can be obtained as a first approximation. For W–Mo films prepared with the lowest $I_{Mo} = 10$ mA, the average column width parallel to the fluxes is overs 200 nm against 40 nm for the perpendicular one, giving rise to a column width ratio of 5. This order of magnitude agrees with those reported for single or bimetallic films fabricated with similar operating conditions [27]. An increase of the Mo target current ($I_{Mo} = 150$ mA) disturbs the columnar W growth (Mo enrichment as shown later in Fig. 5 and occurrence of different phases with clear W/Mo interfaces as shown in the Supplementary Material). The column apex exhibits a less elliptical shape and becomes smaller in both directions (parallel and perpendicular to the particle fluxes) with a column width ratio reducing to about 2.

At high pressure, surface morphology changes and becomes less anisotropic presenting a cauliflower-like structure. Smaller columns are formed compared to low pressure ones and columns are agglomerated with a circular form unlike the elliptical structure obtained at low pressure (top column diameter is lower than 50 nm, neglecting the bundling phenomenon as typically observed in Fig. 3b whatever the Mo target current). Lateral growth is restrained since impinging particles on the growing film do not originate from 2 clear directions (W and Mo targets) but fluxes rather exhibit a multidirectional character due to the thermalized regime reached at this high pressure.

The observed difference of morphology is linked to the more or less ballistic character of W and Mo particles inside the vacuum chamber, and more precisely to the number of collisions experienced by the particles, and so to the proportion of ballistic and thermalized atoms in the

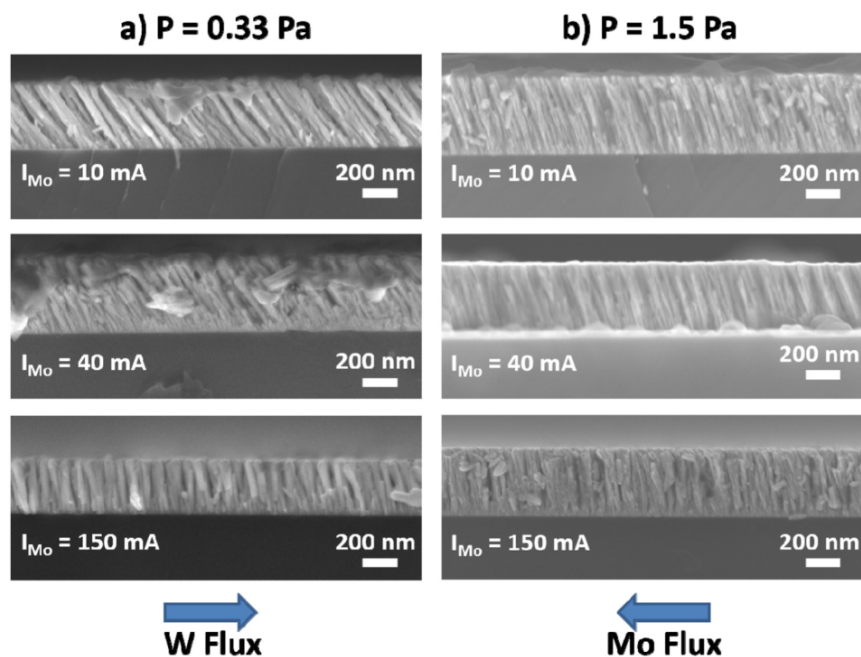


Fig. 4. Cross-section observations by SEM of W–Mo thin films prepared with an argon pressure equal to a) 0.33 Pa and b) 1.5 Pa, and with a fixed W target current ($I_W = 140$ mA) and various Mo target currents from 10 to 150 mA.

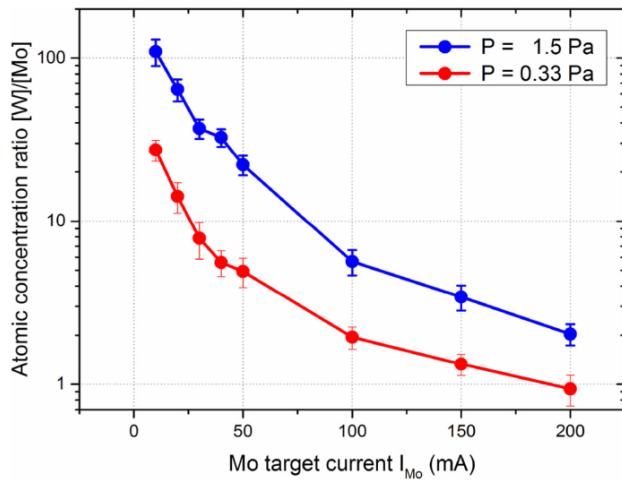


Fig. 5. Atomic concentration ratio [W]/[Mo] as a function of the Mo target current for investigated sputtering pressures: 0.33 and 1.5 Pa (red and blue lines are a guide for the eye).

zone between the substrate and the targets, as shown in Fig. 1. At low pressure, the sputtered particles (W and Mo) cross the path between the targets and the substrate with only a few interactions with argon atoms due to their low density. Therefore, the particles trajectory appears to be highly directional. In contrast, when the argon sputtering pressure increases to 1.5 Pa, the argon density also increases as well as interactions between them and the sputtered particles, affecting their mean free path λ that strongly decreases (about a few mm at 1.5 Pa). With a decrease of λ , sputtered atoms are less energetic and their trajectory are less directional compared to their behavior at low pressure. Therefore, a random deposition is brought to the fore at high pressure. At certain pressure and thermalization degree ($\Xi < 1$), it was previously shown that Ti thin films lose their columnar aspect due to the absence of particle directionality [28].

A columnar structure is conserved for all samples despite Mo target current and pressure variations. Moreover, columns are inclined towards W target as shown in Fig. 4. Voids between the columns are also observed, which are related to the self-shadowing effect induced by the targets inclination and becoming more and more significant for higher oblique angles [22]. Pressure variation affects the films morphology and mainly the columnar tilt angle β , defined as the angle between the normal to the substrate surface and the inclined columns direction. Columns inclination can be modified by varying sputtering parameters such as Mo target current and pressure until obtaining straightened ones (Table 1). At lower pressure, columnar tilt angle β presents a higher value for the low Mo target current ($\beta = 36^\circ$), that reduce as I_{Mo} increases until reaching practically vertical columns ($\beta = 4^\circ$). At high pressure, the columnar tilt angle β presents lower values for the lowest I_{Mo} ($\beta = 18^\circ$). If a straighten growth of the columns is still pointed out with I_{Mo} , it is clearly less pronounced as the β angle ($\beta = 8^\circ$) does not reach the values obtained at low pressure. This columnar aspect with inclined columns has been reported for W films [25] with similar deposition conditions (pressure = 0.25 Pa, angle $\alpha = 80^\circ$, target-to-substrate distance = 65 mm) while a columnar aspect has also been obtained for Mo films produced at low pressure (0.08 Pa) [29].

The evolution of W–Mo thin films morphology can be discussed considering the morphology of W and Mo thin films deposited alone as well as the surface mobility of these particles. Particles mobility is based on the self-diffusion length as calculated previously [9]. W and Mo particles present nearly the same surface diffusion activation energy E_d (equal to 1.22 and 1.20 eV, respectively [30]) and thus a similar mobility. Therefore, a real columnar growth competition occurs between W and Mo, depending on the dominance of W or Mo flux. This

dominance is related to several factors, the Mo target current variation being the first one as W target current is fixed. A second factor having a possible impact on the dominating flux, is the sputtering yield. However, this impact is limited as values are practically similar for W (around 0.290 for an Ar^+ energy of 275 eV) and Mo (around 0.296 for an Ar^+ energy of 250 eV). The vacuum chamber geometry is also one of the important parameters to consider as the distance between the target and the substrate affects the deposition rate of each element, directly impacting the flux predominance. W and Mo target-to-substrate distances are different, being equal to 65 and 95 mm, respectively. So, to compensate the difference between these distances, the equilibrium between the fluxes can only be reached for a Mo target current higher than 140 mA (value of W target current). Taking into account all these factors, the column angle β decreases with I_{Mo} until the columns are perpendicular to the substrate. Columns would be oriented toward the Mo target if the Mo flux becomes dominant. This relation between the particle fluxes from two targets and the columns inclination has previously been verified for W–W thin films [24].

The columnar tilt angle β is also affected by the argon sputtering pressure. Despite the decrease of β angle with Mo target current for both pressures, the impact of I_{Mo} increase is not the same. The columnar tilt angle β presents a higher gap of variation between low and high current for the films prepared at low pressure compared to those prepared at high pressure (Table 1). This difference of β angle evolution is related to the particles trajectory that becomes less directional at high pressure due to a less ballistic contribution in favor of a thermalized regime. At high pressure, the particle energy presents lower values compared to those at low pressure and lose their high directionality. The particle thermalization decreases the influence of the target current on the columns angle evolution [13]. Some studies reported a similar effect of the pressure on the columns inclination as for W [25] or Ti thin films [20], with columns being more inclined at low pressure than at high pressure. This is related to the random growth of the columns at high pressure due to the absence of the particles directionality, which leads to a less influence of Mo target current.

W–Mo atomic concentration ratio is determined using SEM-EDX with measurements at the center of the samples. It is important to note that Oxygen has been systematically detected in W–Mo films. Since EDX measurements have been performed ex-situ, and thus oxidation of thin films during elaboration and/or after it cannot be discriminated. In addition, no clear trends could be deduced from such measurements as a function of the sputtering pressure or Mo target current, leading to neglect the oxygen effect as a first approximation. The atomic concentration ratio [W]/[Mo] is strongly influenced by both sputtering parameters: pressure and Mo target current I_{Mo} , as shown in Fig. 5.

With a fixed W target current ($I_W = 140$ mA) and for all samples, I_{Mo} increase reduces the atomic concentration ratio [W]/[Mo] for both pressures. The [W]/[Mo] ratio evolution can be divided into two parts, i. e., below $I_{Mo} = 50$ mA and higher. The films produced with $I_{Mo} = 10$ mA present the highest ratio for each sample series with values close to 27 and 109 for 0.33 and 1.5 Pa, respectively. This high ratio difference between low and high pressures is significant for low I_{Mo} currents. An important ratio difference is still present at $I_{Mo} = 50$ mA with values close to 5 and 22 for 0.33 and 1.5 Pa, respectively. The second part of the ratio evolution corresponds to the I_{Mo} current values higher than 50 mA, for which the pressure impact becomes minimized compared to low currents. Increasing I_{Mo} and for both pressures, W and Mo concentrations tend to be the same with a ratio value becoming close to 1. For the highest Mo target current and at 0.33 Pa, the ratio is slightly below 1, indicating that similar amounts of W and Mo have been deposited. In contrast, the samples prepared with the lowest I_{Mo} current present of course the highest ratio, corresponding to a relative W concentration of the samples above 90 at.%. It means that the films deposited at low I_{Mo} currents are practically only composed of W. This can be linked to the dominance of W atoms flux due to high I_W value compared to I_{Mo} one as well as to the distances between the substrate, and W and Mo targets

equal to 65 and 95 mm, respectively. The difference of ratio between low and high pressures is related to the higher number of collisions experienced by Mo particles compared to W ones. Indeed, collisions between sputtered particles and argon gas increase with pressure but a more important distance is traveled by Mo particles as the Mo target distance is longer than W one. These collisions change the Mo particles trajectory and lead to less Mo atoms deposited on the growing film. Another factor that can be taken into account is the atomic mass as it can affect the particles trajectory during collisions. W is characterized by a higher atomic mass compared to Mo (184 and 96 amu, respectively). Therefore, W particle flux prevails over that of Mo despite pressure changes, which promotes W deposition and so a higher [W]/[Mo] ratio at high pressure.

XRD analyses are carried out on W–Mo thin films to study the evolution of the crystallographic structure with Mo target current and argon sputtering pressure variations. A clear difference on thin films crystallization is recorded, as shown in Fig. 6.

Well-defined and intense peaks are recorded at low pressure (0.33 Pa) while diffracted signals at high pressure (1.5 Pa) are broad and weak. Different peaks are detected with similar 2θ values for both pressures corresponding to two different W phases. The first peak is detected at a position 2θ close to 35.5° and corresponds to the (200) planes of the metastable A15 β -W phase (ICDD-pdf # 00-047-1319). The second signal detected at $2\theta = 39.5^\circ$ – 40.5° presents an asymmetric behavior with a larger width compared to the first peak. This is related to the presence of two peaks at very close positions attributed to different W phases. They correspond to the (210) planes of β -W phase for the first peak and (110) planes of the body-centered cubic (bcc) α -W phase (ICDD-pdf # 00-004-0806), for the second one. At low pressure, the diffracted signal corresponding to the β -W (200) peak becomes more important as the Mo target current increases, while the second diffracted signal remains constant. These results show the predominance of the β -W phase with a preferential orientation along the (200) planes. Furthermore, a small shift of the (110) peak to higher values is detected with an I_{Mo} increase. At low current, the (110) peak corresponds to the α -W phase due to the weak amount of Mo, as previously shown with SEM-EDX analysis (Fig. 5). It is detected at the position $2\theta = 40.27^\circ$ while at high current this peak is shifted to the position $2\theta = 40.32^\circ$ (the theoretical positions of α -W (110) and Mo (110) being equal to $2\theta = 40.26^\circ$ and $2\theta = 40.51^\circ$, respectively). This shift is linked to the more important amount of Mo in the films deposited at high I_{Mo} . This peak can be attributed to the presence of α -W and/or Mo as the lattice parameters

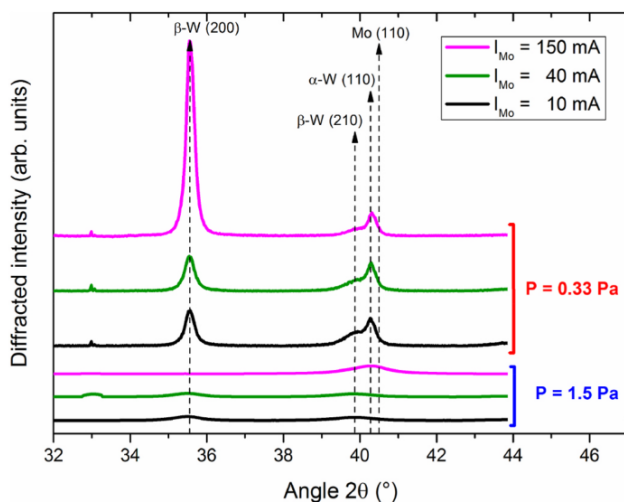


Fig. 6. XRD patterns recorded in Bragg - Brentano configuration between $2\theta = 32^\circ$ and 47° for W–Mo thin films prepared by GLAD co-sputtering with various Mo target currents at low (0.33 Pa) and high (1.5 Pa) sputtering pressures.

of these two elements are similar with practically identical 2θ values. On the other hand, very weak peaks are detected at nearly the same positions at higher pressure. At low Mo target current, only the β -W phase is weakly detected with (200) and (210) planes at positions 2θ around 35.52° and 39.89° , respectively. At high Mo target current, only the peak corresponding to α -W (110) and/or Mo (110) is marginally pointed out.

W films can adopt two crystallographic structures: the stable phase α -W with a body-centered-cubic (bcc) structure and the metastable β -W phase with a A-15 cubic structure [31–33]. The structural difference between these W phases leads to different lattice parameters, which are equal to $a = 0.3165$ nm for α -W and $a = 0.5040$ nm for β -W. The structure of deposited W films and the transformation from β -to- α phase depend on different sputtering parameters as the pressure, deposition rate or temperature [33–35]. The deposition technique is also one of the important factors that can affect the W crystallography. For example, Karabacak et al. [36] reported different crystallographic phases after sputtering deposition performed with normal and oblique incidence of the particle fluxes. With a normal incidence, W films present the two different α and β phases but with a predominance of the α -W phase. In contrast, with an oblique incidence, the predominance of the β -W phase is noticed. The shadowing effect was proposed to be one of the important factors that can affect the W films crystallography. The defects and the voided structure also influence the W crystallography with an easier incorporation of oxygen favoring the β phase formation [31].

As previously reported, the crystallinity behavior evolves with the sputtering pressure. The quality of W and Mo pure films crystallization strongly decreases with pressure increase [23,37]. This effect of the sputtering pressure on the films crystallization is also verified for other films as Ti [20], Mo [38], W–W [24]. This poor crystallization is related to the increase of particle interactions with argon atoms during the sputtering until their deposition. At high sputtering pressure, the thermalization degree of the particles increases whereas their energy, mobility and surface diffusion decrease, disturbing the crystallization process and a more disordered structure is produced (also shown in the Supplementary Material). Pure W thin films deposited at low pressure by the GLAD technique are formed with a mixture of α and β phases, the β -W phase being preponderant when two opposite W targets are used [24]. In this last case, an increase of the (200) β -W peak intensity with I_W has also been reported. Furthermore, even if a shift toward higher angles for the (110) peaks with I_{Mo} increase is pointed out, the highest 2θ value ($2\theta = 40.32^\circ$) does not reach the theoretical value for (110) α -Mo equal to 40.51° . A similar behavior has been reported for pure Mo films sputter-deposited at a pressure equal to 0.88 Pa and 1.33 Pa. Chelvanathan et al. [37] showed that the (110) peaks were recorded at 2θ values close to 40.2° and 40.5° , respectively.

DC electrical resistivity and electrical anisotropy of W–Mo thin films deposited on glass substrate are measured at room temperature using the van der Pauw method. The role of the sputtering pressure on electrical properties of W–Mo films prepared with various Mo target currents is clearly shown in Fig. 7.

All films present resistivity values 2 to 3 orders of magnitude higher than W and Mo bulk ones (for bulk materials, $\rho_W = 5.39 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ and $\rho_{Mo} = 5.47 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ at room temperature [39]). These high resistivities are related to GLAD thin film properties that systematically show a high porosity for glancing angle of depositions. The voided structure in these films generate an important electron scattering phenomenon that reduces the carrier mean free path and thus the conducting properties [40].

For films deposited at low pressure, the electrical resistivity ρ exhibits a linear evolution vs. Mo atomic fraction (as well as Mo target current). It increases from $\rho = 4.60 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ for the lowest Mo concentration (i.e., $I_{Mo} = 10$ mA) to $1.65 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ for the Mo-rich W–Mo films (i.e., $I_{Mo} = 200$ mA). A similar linear evolution has ever been reported by Jun et al. for W–Mo films sputter-deposited with two tilted W and Mo sources [41]. They also stated a gradual evolution of resistivity

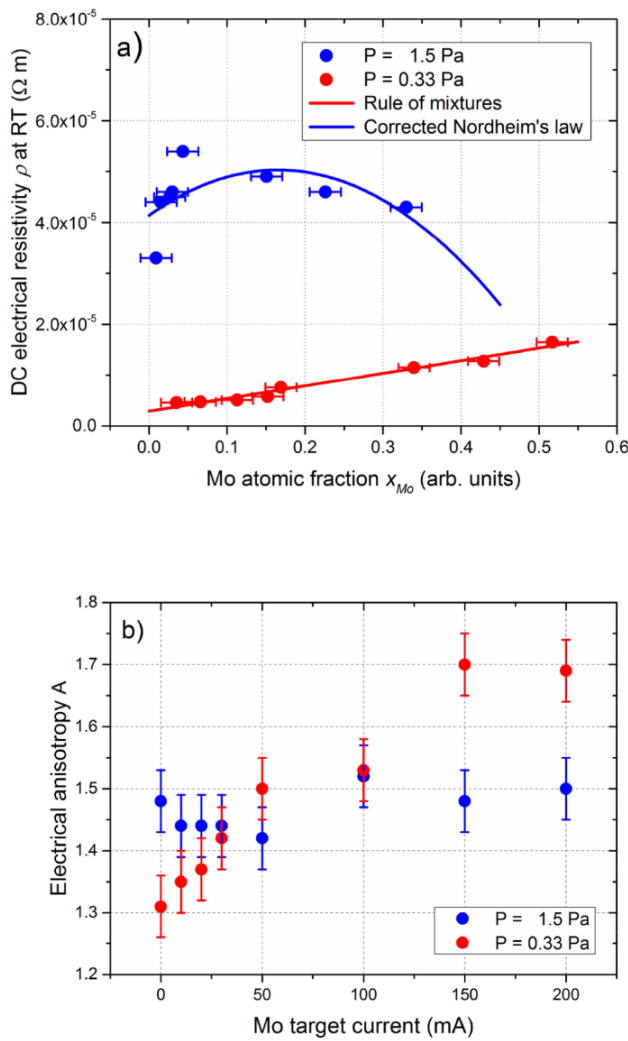


Fig. 7. a) DC electrical resistivity at room temperature vs. Mo atomic fraction. The rule of mixtures fits at low pressure (red line), whereas a corrected Nordheim's law is applied at high pressure (blue line). b) Electrical anisotropy at room temperature for W–Mo thin films prepared with various Mo target currents and for two different sputtering pressures: 0.33 and 1.5 Pa.

as a function of the W atomic fraction in biased W–Mo films, but with a reverse trend (i.e., an increase of resistivity for W-rich films). For films prepared with bias, they suggested an enhanced surface mobility of species impinging on the growing film and thus, a more ordered structure. This decreases electron scattering and lowers electrical resistivity. For our W–Mo GLAD films prepared at 0.33 Pa, XRD patterns showed an increased intensity of diffracted signals corresponding to the β -W phase (Fig. 6). Since the latter is more resistive than the α -W phase ($\rho_{\beta-W} = 1.5\text{--}3.5 \times 10^{-6} \Omega m$, whereas $\rho_{\alpha-W} = 5.39 \times 10^{-8} \Omega m$ at room temperature [39,42]) one can expect more resistive W–Mo films as Mo concentration rises. In addition, oblique angle deposition favors growing defects in the columnar structure, which reduces the electron mean free path and favors less conductive films.

Our results in (Fig. 7a) do not follow the Nordheim's law [41], but rather a rule of mixtures. At first, we can assume this rule of mixtures following:

$$\rho = \rho_T + \rho_R + x_{Mo} \times \rho_{Mo} + x_W \times \rho_W \quad (5)$$

where ρ_T is the resistivity due to electron-phonon interactions (Ωm), ρ_R

the resistivity due to the electron scattering by crystal defects (Ωm), x_{Mo} and x_W the Mo and W atomic fractions (arb. units), respectively, and ρ_{Mo} and ρ_W the resistivity of Mo and W, respectively. Neglecting first ρ_T and ρ_R compared to ρ_{Mo} and ρ_W at room temperature, the linear interpolation of ρ vs. x_{Mo} gives rise to $\rho_{Mo} = 2.78 \times 10^{-5} \Omega m$ and $\rho_W = 2.90 \times 10^{-6} \Omega m$ with a good agreement between fitting according to a rule of mixtures and experimental data (Fig. 7a). Again, resistivity values of Mo and W are several orders of magnitude higher than that of bulk materials, which is related to the porous character and the large concentration of defects of W–Mo GLAD films.

For samples prepared at high pressure, the measured electrical resistivity values are systematically higher than those obtained at low pressure. It is mainly assigned to the disordered structure (weak diffracted signal from XRD in Fig. 6) as well as to the smaller size of the columns with a cauliflower morphology (SEM observations in Figs. 3 and 4). In addition, ρ vs. x_{Mo} exhibits a maximum of electrical resistivity with $\rho > 5 \times 10^{-5} \Omega m$ for x_{Mo} close to 0.1–0.2 (corresponding to $I_{Mo} = 50$ mA). Jun et al. also measured such a maximum for unbiased W–Mo films for W atomic fraction around 0.5 [41]. This behavior is typical of some binary metallic alloys following the Nordheim's rule, where electron scattering originates from solute atoms, second phase, grain boundaries, defects and impurities. For our W–Mo GLAD films prepared at high pressure, the highest resistivity is far from an atomic fraction of 0.5, and thus, a corrected Nordheim's law is rather suggested following [43,44]:

$$\rho = \rho_0 + C \times x_{Mo} (1 - D \times x_{Mo}) \quad (6)$$

Where ρ_0 combines resistivity due to electron-phonon interactions and electron scattering by crystal defects (Ωm), C the Nordheim coefficient (Ωm) and D is a constant (in (atomic fraction) $^{-1}$).

From resistivity measurements and atomic concentration ratio vs. Mo target current (Fig. 5), interpolation gives $\rho_0 = 4.14 \times 10^{-5} \Omega m$, $C = 1.08 \times 10^{-5} \Omega m$ and $D = 3.03$. Nordheim coefficient and ρ_0 value are both about 3 orders of magnitude higher than that of bulk alloys, which could be expected in GLAD films due to defects and porous structure. About the quantity D , it is worth noting that resistivity of bulk alloys in accordance with the corrected Nordheim's law shows D values of a few (atomic ratio) $^{-1}$. W–Mo GLAD films prepared at high pressure do not exhibit neither a well-defined crystal structure from XRD patterns (Fig. 6), nor a clear microstructure but rather a randomized columnar and cauliflower morphology from SEM pictures (Figs. 3b and 4b). However, W and Mo atoms are not completely and randomly located in the columns since D value higher than 1 may suggest clustering or short-range order effect [44].

The electrical anisotropy A is defined as the ratio between electrical resistivity measured in the direction parallel ($\rho_{//}$) and perpendicular (ρ_{\perp}) to the particle fluxes. The electrical anisotropy vs. Mo target current presents different behaviors at low and high pressures as shown in Fig. 7b. At low pressure, it significantly increases from $A = 1.3$ for $I_{Mo} = 10$ mA to $A = 1.7$ as I_{Mo} reaches 200 mA while it presents nearly constant values in-between 1.4–1.5 at high pressure. The electrical anisotropy behavior is mainly linked to the thin film morphology. At low pressure, A is related to the elliptical form of the columns as reported in SEM observations. This enhanced anisotropy with Mo target current correlates with the highest Mo particle flux that leads to a more important lateral growth, a more elongated columns shape and therefore a more elliptic form. At high pressure, the nearly constant electrical anisotropy is assigned to the unchangeable cauliflower microstructure whatever the Mo target current applied for the film deposition.

4. Conclusion

The GLAD co-sputtering technique implementing two separated W and Mo targets is developed to prepare W–Mo thin films using the same oblique angle of deposition ($\alpha = 80^\circ$). A systematic change of the Mo

target current intensity is carried out (from 10 to 200 mA), whereas the W target is sputtered with a constant current of 140 mA. Two argon sputtering pressures are applied: 0.33 Pa (low pressure) and 1.5 Pa (high pressure) corresponding to ballistic and thermalized regimes of sputtered particles, respectively.

Films exhibit a porous and columnar structure with more or less slanted columnar architecture. Tilting of the columns can be adjusted playing with these two key parameters: Mo target current and sputtering pressure. At low sputtering pressure, W–Mo thin films exhibit elliptic forms of the column cross-section and the predominance of the β -W phase. These structural features are mainly assigned to the ballistic character of W and Mo sputtered atoms. A more isotropic shape of the column section (cauliflower microstructure and bundling phenomenon of the columns) with a poorly crystalline structure is produced at high pressure. This is due to the mainly thermalized regime of W and Mo atoms corresponding to less directional fluxes of sputtered particles impinging on the growing film.

The electrical resistivity and anisotropy both show different behaviours at low and high pressures as a function of the Mo target current and so Mo content in the films. Resistivity of W–Mo films prepared at low pressure rather follows a rule of mixtures as the Mo concentration increases with an enhanced anisotropy. The highest resistivity is systematically obtained at high pressure for any Mo content with a good agreement with a corrected Nordheim's law (maximum of resistivity is shifted to W-rich films).

These results show that ballistic and thermalized regimes are easily tuned by means of the working pressure and depend on the nature of sputtered atoms. These regimes lead to two opposite operating conditions and allow tuning microstructure and morphology of GLAD co-sputter-deposited binary films. Resulting film properties, especially electrical resistivity can be largely adjusted, which extend the range of conductive thin films for device applications.

CRedit authorship contribution statement

Houssem Boukhalfa: Writing – original draft, Data curation. **Valérie Potin:** Writing – review & editing, Supervision. **Nicolas Martin:** Writing – review & editing, Supervision.

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.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

Acknowledgement

This work has been supported by the Region Bourgogne Franche-Comté and by EIPHI Graduate School (Contract 'ANR-17-EURE-0002').

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111347>.

References

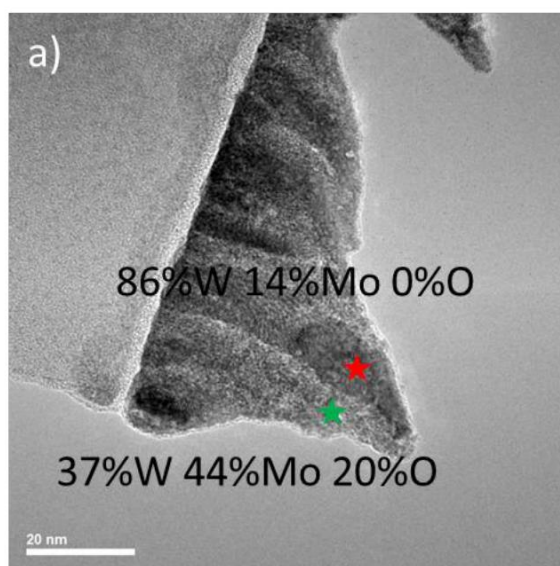
- [1] J.E. Greene, Tracing the 5000-year recorded history of inorganic thin films from similar to 3000 BC to the early 1900s AD, *Appl. Phys. Rev.* 1 (2014) 41302–41337, <https://doi.org/10.1063/1.4902760>.
- [2] M. Beshkova, L. Hutlman, Yakimova, Device applications of epitaxial graphene on silicon carbide, *Vacuum* 128 (2016) 186–197, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.03.027>.
- [3] A. Rydosz, K. Dyndal, K. Kollbek, W. Andrysiewicz, M. Sitarz, K. Marszałek, Structure and optical properties of the WO₃ thin films deposited by the GLAD magnetron sputtering technique, *Vacuum* 177 (2020) 109378–109379, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109378>.
- [4] M.J. Brett, M.T. Taschuk, Matthew M. Hawkeye, Glancing Angle Deposition of Thin Films, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2014, <https://doi.org/10.1002/9781118847510>.
- [5] M.T. Taschuk, M.M. Hawkeye, M.J. Brett, Glancing angle deposition, in: P. M. Martin (Ed.), *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, third ed., Elsevier, Oxford, 2010, pp. 621–678, <https://doi.org/10.1016/b978-0-8155-2031-3.00013-2>.
- [6] C.M. Zhou, H.F. Li, D. Gall, Multi-component nanostructure design by atomic shadowing, *Thin Solid Films* 517 (2008) 1214–1218, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.05.049>.
- [7] C.M. Zhou, D. Gall, Two-Component nanorod arrays by glancing-angle deposition, *Small* 4 (9) (2008) 1351–1354, <https://doi.org/10.1002/sml.200701289>.
- [8] R. El Beainou, N. Martin, V. Potin, P. Pedrosa, M. Arab Pour Yazdi, A. Billard, Correlation between structure and electrical resistivity of W–Cu thin films prepared by GLAD co-sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 313 (2017) 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.039>.
- [9] H. Boukhalfa, V. Potin, N. Martin, Microstructural analysis and electrical behaviours of co-sputtered W–Ag thin films with a tilted columnar architecture, *J. Phys. D Appl. Phys.* 54 (2021) 255304–255312, <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abf312>.
- [10] P. Pedrosa, A. Ferreira, N. Martin, M. Arab Pour Yazdi, A. Billard, S. Lanceros-Méndez, F. Vaz, Nano-sculptured Janus-like TiAg thin films obliquely deposited by GLAD co-sputtering for temperature sensing, *Nanotechnology* 29 (2018) 355706–355711, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aacba8>.
- [11] C. Jetjammong, S. Chatikaprakhan, R. Kowong, C. Chananonawathorn, A. Bootchanont, T. Lertvanitphol, S. Limwichean, P. Kijamnajsuk, A. Klamchuen, G. Meng, A. Watcharapason, H. Nakajima, M. Horprathum, Growth and characterization of NiWO nanorod films prepared by reactive magnetron co-sputtering with oblique angle deposition, *Vacuum* 196 (2022) 110777–110778, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110777>.
- [12] R. El Beainou, N. Martin, V. Potin, P. Pedrosa, M. Arab Pour Yazdi, A. Billard, W–Cu sputtered thin films grown at oblique angles from two sources: pressure and shielding effects, *Surf. Coat. Technol.* 343 (2017) 153–159, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.09.062>.
- [13] J.M. García-Martín, R. Alvarez, P. Romero-Gómez, A. Cebollada, A. Palmero, Tilt angle control of nanocolumns grown by glancing angle sputtering at variable argon pressures, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 173103–173105, <https://doi.org/10.1063/1.3506502>.
- [14] R. Alvarez, J.M. Garcia-Martín, M.C. Lopez-Santos, V. Rico, F.J. Ferrer, J. Cotrino, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, On the deposition rates of magnetron sputtered thin films at oblique angles, *Plasma Process. Polym.* 11 (6) (2014) 571–576, <https://doi.org/10.1002/ppap.201300201>.
- [15] A. Garcia-Valenzuela, R. Alvarez, V. Rico, J. Cotrino, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, Growth of nanocolumnar porous TiO₂ thin films by magnetron sputtering using particle collimators, *Surf. Coat. Technol.* 343 (2018) 172–177, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.09.039>.
- [16] R. El Beainou, A. Chargui, P. Pedrosa, A. Mosset, S. Euphrasie, P. Vairac, N. Martin, Electrical resistivity and elastic wave propagation anisotropy in glancing angle deposited tungsten and gold thin films, *Appl. Surf. Sci.* 475 (2019) 606–614, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.041>.
- [17] M. Rausch, M. Pavlović, P. Kreiml, M.J. Cordill, J. Winkler, C. Mitterer, Sputter deposition of Mo-based multicomponent thin films from rotatable targets: experiment and simulation, *Appl. Surf. Sci.* 455 (2018) 1029–1036, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.012>.
- [18] O. Bierwagen, R. Pomraenke, S. Eilers, W.T. Masselink, Mobility and carrier density in materials with anisotropic conductivity revealed by van der Pauw measurements, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 165307–165312, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.165307>.
- [19] W.D. Westwood, Calculation of deposition rates in diode sputtering systems, *J. Vac. Sci. Technol.* 15 (1) (1978) 1–9, <https://doi.org/10.1116/1.569429>.
- [20] P. Pedrosa, A. Ferreira, J.M. Cote, N. Martin, M. Arab Pour Yazdi, A. Billard, S. Lanceros-Mendez, F. Vaz, Influence of the sputtering pressure on the morphological features and electrical resistivity anisotropy of nanostructured titanium films, *Appl. Surf. Sci.* 420 (2017) 681–690, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.175>.
- [21] C.R.D. Priestland, S.D. Hersee, The effects of pressure on the deposition rate in rf sputtering processes, *Vacuum* 22 (3) (1972) 103–106, [https://doi.org/10.1016/0042-207x\(72\)90468-x](https://doi.org/10.1016/0042-207x(72)90468-x).
- [22] D.O. Smith, M.S. Cohen, G.P. Weiss, Oblique-incidence anisotropy in evaporated permalloy films, *J. Appl. Phys.* 31 (1960) 1755–1762, <https://doi.org/10.1063/1.1735441>.
- [23] A. Barranco, A. Borrás, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, Perspectives on oblique angle deposition of thin films: from fundamentals to devices, *Prog. Mater. Sci.* 76 (2016) 59–153, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.06.003>.
- [24] V. Potin, H. Boukhalfa, N. Martin, Oblique angle co-deposition of nanocolumnar tungsten thin films with two W sources: effect of pressure and target current, *Mater. Chem. Phys.* 281 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125864>, 125864–11.
- [25] A. Chargui, R. El Beainou, A. Mosset, S. Euphrasie, V. Potin, P. Vairac, N. Martin, Influence of thickness and sputtering pressure on electrical resistivity and elastic wave propagation in oriented columnar tungsten thin films, *Nanomaterials* 10 (2020) 81–99, <https://doi.org/10.3390/nano10010081>.

- [26] R. Krishnan, M. Riley, S. Lee, T.M. Lu, Vertically aligned biaxially textured molybdenum thin films, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 64311–64316, <https://doi.org/10.1063/1.3638452>.
- [27] R. El Beainou, J.M. Cote, V. Tissot, V. Potin, N. Martin, Resistivity anisotropy of tilted columnar W and W-Cu thin films, *Surf. Coat. Technol.* 421 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127412>, 127412–11.
- [28] R. Alvarez, J.M. Garcia-Martin, A. Garcia-Valenzuela, M. Macias-Montero, F. J. Ferrer, J. Santiso, V. Rico, J. Cotrino, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, Nanostructured Ti thin films by magnetron sputtering at oblique angles, *J. Phys. D Appl. Phys.* 49 (2016) 45303–45312, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/4/045303>.
- [29] P. Solar, A. Choukurov, J. Hanus, E. Pavlova, D. Slavinska, H. Biederman, Nanocomposite structured thin films by magnetron sputtering at glancing angle deposition, in: *Proceedings of the International Plasma Chemistry Society, Bochum, Germany*, vol. 27–31, 2009, p. 226.
- [30] S.Y. Davydov, Calculation of the activation energy for surface self-diffusion of transition-metal atoms, *Phys. Solid State* 41 (1999) 8–10, <https://doi.org/10.1134/1.1130717>.
- [31] M.J. O'Keefe, J.T. Grant, Phase transformation of sputter deposited tungsten thin films with A15 structure, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 9134–9141, <https://doi.org/10.1063/1.362584>.
- [32] L. Chen, T.M. Lu, G.C. Wang, Creation of biaxial body center cubic tungsten nanorods under dynamic shadowing effect, *Thin Solid Films* 539 (2013) 65–69, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.04.151>.
- [33] S.M. Rossnagel, I.C. Noyan, C. Cabral Jr., The phase transformation of thin sputter-deposited tungsten films at room temperature, *J. Vac. Sci. Technol. B* 20 (2002) 2047–2051, <https://doi.org/10.1116/1.1506905>.
- [34] F.T.N. Vüllers, R. Spolenak, Alpha- vs. beta-W nanocrystalline thin films: a comprehensive study of sputter parameters and resulting materials properties, *Thin Solid Films* 577 (2015) 26–34, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.01.030>.
- [35] K. Barmak, J. Liu, Impact of deposition rate, underlayers, and substrates on β -tungsten formation in sputter deposited films, *J. Vac. Sci. Technol. A* 35 (2017), <https://doi.org/10.1116/1.5003628>, 061516.
- [36] T. Karabacak, A. Mallikarjunan, J.P. Singh, D. Ye, G.C. Wang, T.M. Lu, β -phase tungsten nanorod formation by oblique-angle sputter deposition, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 3096–3098, <https://doi.org/10.1063/1.1618944>.
- [37] P. Chelvanathan, S.A. Shahahmadi, F. Arith, K. Sobayel, M. Aktharuzzaman, K. Sopian, F.H. Alharbi, N. Tabet, N. Amin, Effects of RF magnetron sputtering deposition process parameters on the properties of molybdenum thin films, *Thin Solid Films* 638 (2017) 213–219, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.07.057>.
- [38] G. Zoppi, N.S. Beattie, J.D. Major, R.W. Miles, I. Forbes, Electrical, morphological and structural properties of RF magnetron sputtered Mo thin films for application in thin film photovoltaic solar cells, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 4913–4921, <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5404-0>.
- [39] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, CRC Press, FL, Boca Raton, 2005.
- [40] A. Besnard, N. Martin, L. Carpentier, B. Gallas, A theoretical model for the electrical properties of chromium thin films sputter deposited at oblique incidence, *J. Phys. D* 44 (2011) 215301–215308, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/21/215301>.
- [41] S.I. Jun, P.D. Rack, T.E. McKnight, A.V. Melechko, M.L. Simpson, Electrical and microstructural characterization of molybdenum tungsten electrodes using combinatorial thin film sputtering technique, *J. Appl. Phys.* 97 (2005), <https://doi.org/10.1063/1.1855395>, 54906-6.
- [42] D. Choi, B. Wang, S. Chung, X. Liu, A. Darbal, A. Wise, N.T. Nuhfer, K. Barmak, Phase, grain structure, stress, and resistivity of sputter-deposited tungsten films, *J. Vac. Sci. Technol. A* 29 (5) (2011) 51512–51518, <https://doi.org/10.1116/1.3622619>.
- [43] S.Y. Komatsu, M. Ikeda, T. Kohmoto, H. Yukimachi, Corrected Nordheim's law for aluminum base high concentration solid solutions, *Proceedings of ICAA- 6* (2) (1998) 867–872.
- [44] J.O. Linde, An experimental study of resistivity-concentration dependence of alloys, *Helv. Phys. Acta* 41 (1968) 1007–1015.

Supplementary Material

SECTION I: W-Mo films at low pressure (0.33 Pa) with $I_{Mo} = 200$ mA

Fig. S1 Cross-section views by TEM of W-Mo films prepared with a sputtering pressure of 0.33 Pa, and W and Mo target currents of $I_W = 140$ mA and $I_{Mo} = 200$ mA. a) W and Mo alternations can be clearly seen with W-rich and Mo-rich parts in the columns corresponding to sides facing W and Mo targets, respectively. Oxygen concentration varies from a few to several at. % and is inhomogeneous in the columnar structure. A higher resolution shows: b) frank W/Mo interfaces with some occurrences of β -W phase (particularly in the first growing stage), and c) the α -W phase developing with bcc Mo in the columnar structure.



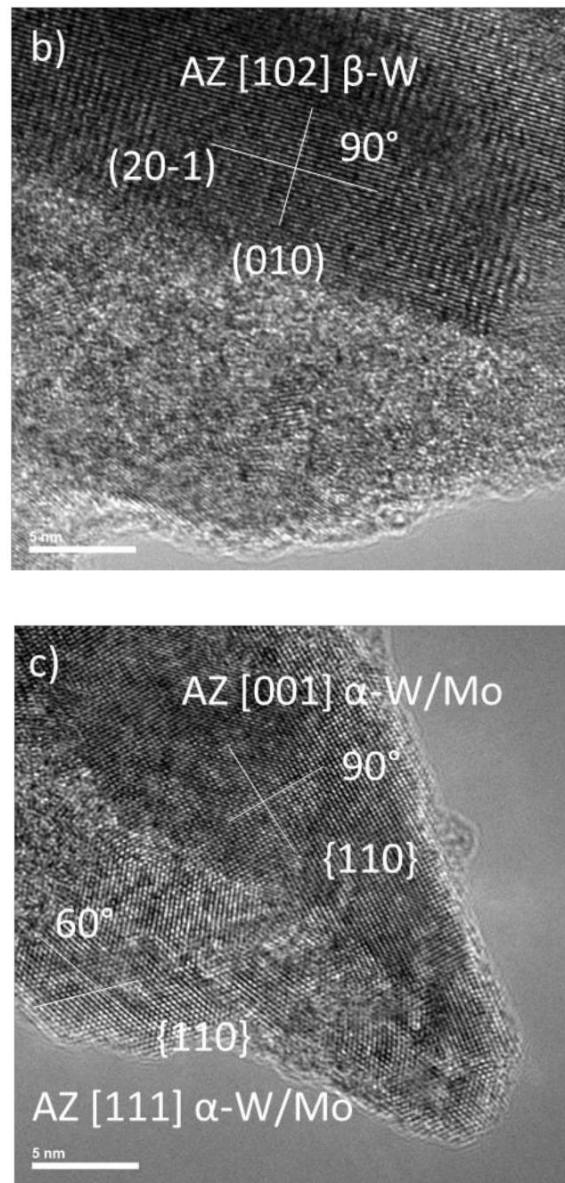
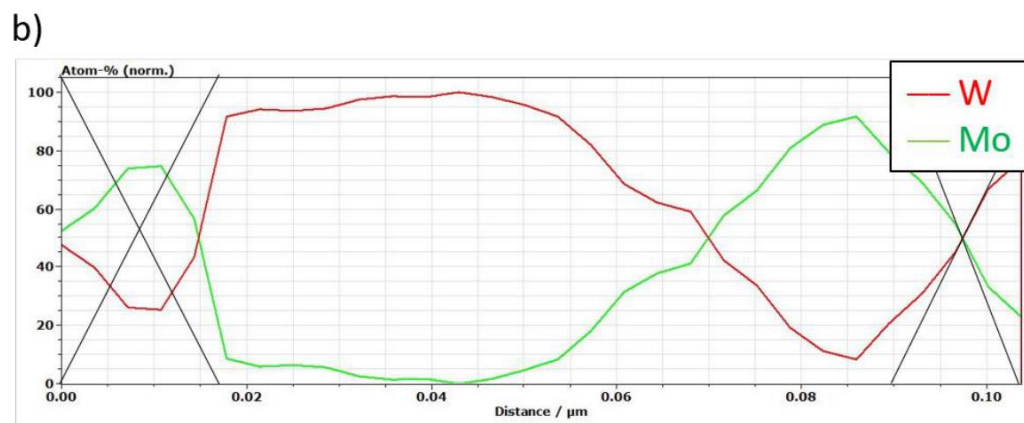
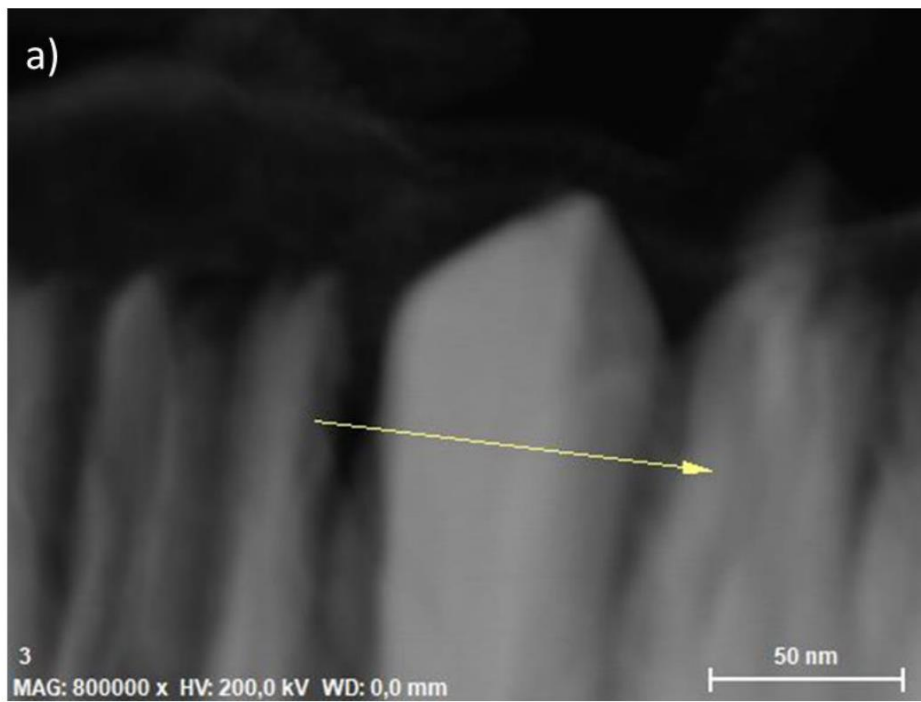


Fig. S2. a) Dark-field STEM image of a W-Mo film prepared with a sputtering pressure of 0.33 Pa, and W and Mo target currents of $I_W = 140$ mA and $I_{Mo} = 200$ mA. b) W (red) and Mo (green) relative atomic concentration profiles (oxygen is negligible) measured by STEM-EDX linescan carried out along the yellow arrow. Strong heterogeneities between W and Mo are pointed out.



SECTION II: W-Mo films at high pressure (1.5 Pa) with $I_{Mo} = 200$ mA

Fig. S3 Cross-section views by TEM of W-Mo films prepared with a sputtering pressure of 1.5 Pa, and W and Mo target currents of $I_W = 140$ mA and $I_{Mo} = 200$ mA. a) A mixture of W and Mo is obtained with an inhomogeneous oxygen content in the columns. b) Magnification of a column region (blue square) shows a high density of defects and a few (and small) crystallites.

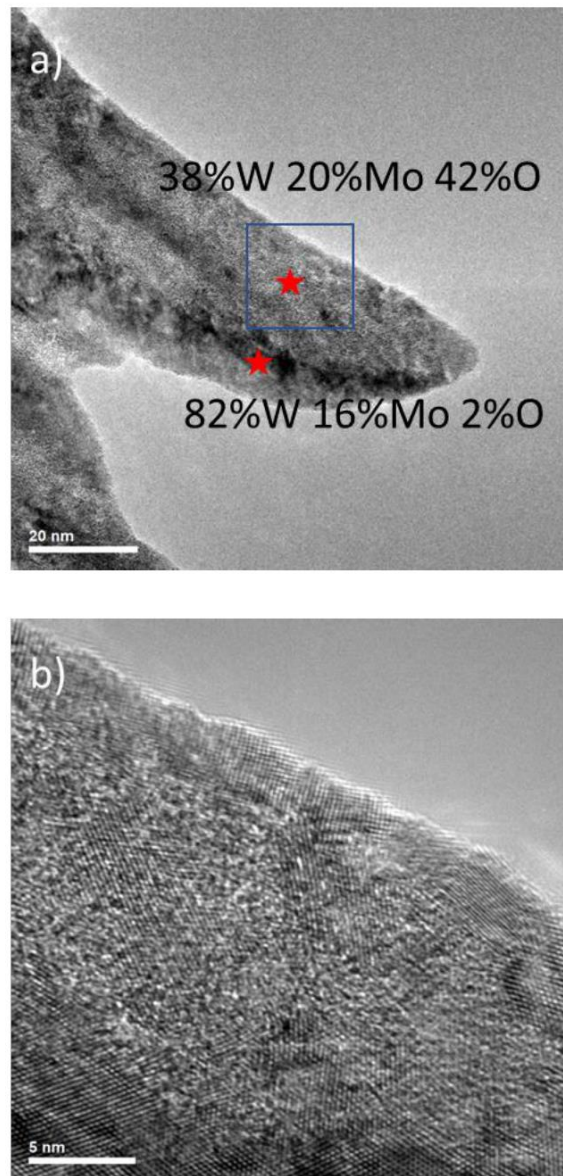
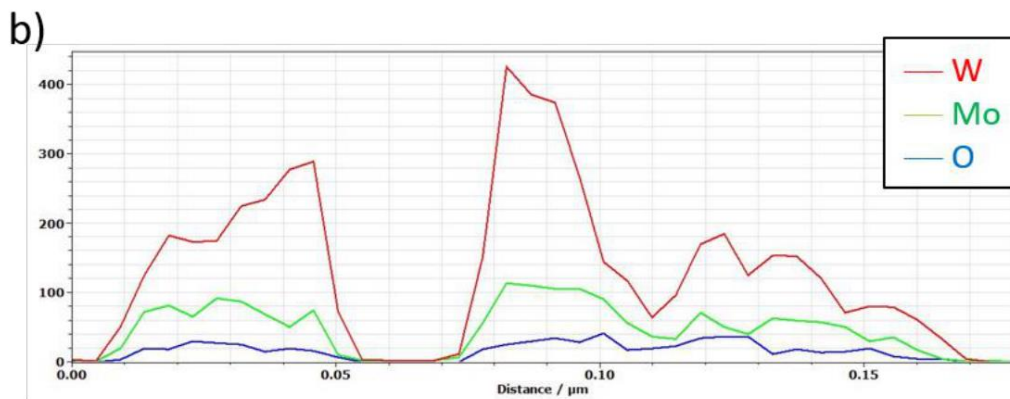
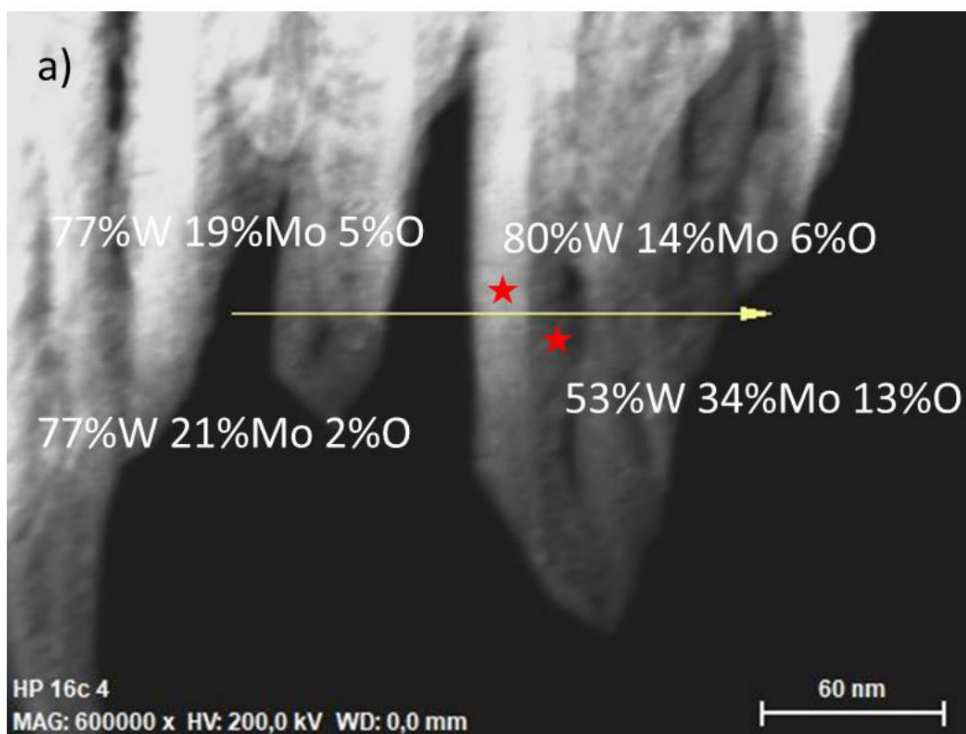


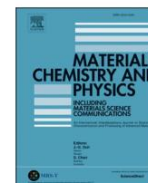
Fig. S4. a) Dark-field STEM image of a W-Mo film prepared with a sputtering pressure of 1.5 Pa, and W and Mo target currents of $I_W = 140$ mA and $I_{Mo} = 200$ mA. b) W (red), Mo (green) and O (blue) profiles measured by STEM-EDX linescan carried out along the yellow arrow. It shows again the inhomogeneous composition (relative atomic composition are given) produced at high sputtering pressure.





Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matchemphys

Oblique angle co-deposition of nanocolumnar tungsten thin films with two W sources: Effect of pressure and target current

Valérie Potin^{a,*}, Housseem Boukhalfa^a, Nicolas Martin^b

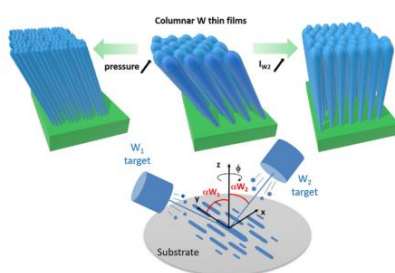
^a Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne ICB, UMR 6303 CNRS, Université Bourgogne Franche-Comté, 9 Avenue Alain Savary, BP 47 870, F-21078, Dijon Cedex, France

^b Institut FEMTO-ST, UMR 6174 CNRS, Université Bourgogne Franche-Comté, 15B, Avenue des montboucons, 25030, Besançon Cedex, France

HIGHLIGHTS

- Nanocolumnar tungsten thin films are co-sputter deposited from two opposite sources.
- The column tilt angle is tunable at low sputtering pressure changing one current target.
- A cauliflower morphology is systematically produced at high sputtering pressure.
- Pressure and target current both influence electrical conductivity of nanocolumnar films.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:
Tungsten
Co-sputtering
GLAD
Nanocolumns
Microscopy

ABSTRACT

Two series of tungsten thin films are sputtered on silicon and glass substrates by oblique angle co-deposition technique with an original configuration. Two opposite distinct tungsten targets are simultaneously used, both tilted with an oblique angle of 80° . The growth is performed at low (0.33 Pa) and high (1.5 Pa) argon sputtering pressure and the current intensity applied to the targets varies between 50 and 250 mA. The effect of these deposition parameters on the films microstructure and electrical properties is investigated by scanning and transmission electron microscopy, X-ray diffraction and pole figures, and van der Pauw method. Due to self-shadowing effect, all tungsten sputtered thin films are porous and columnar. At low pressure, the columnar tilt angle β can be tuned with the target current intensity until obtaining vertical columns. X-ray diffraction and pole figure analyses point out a A15 crystal structure (β -W) and a uniaxial fiber texture with a $\langle 100 \rangle$ growth direction. In contrast, tungsten thin films deposited at high pressure present a cauliflower structure and are poorly crystallized. Both deposition parameters also affect the films electrical resistivity and anisotropy. These behaviors are discussed and linked to the microstructure and crystallography.

1. Introduction

The modification of thin films properties due to oblique incidence of

particles has been first reported by Knorr and Hoffman [1] and by Smith [2]. The oblique angle deposition (OAD) is mainly performed using physical vapor deposition (PVD) and is characterized by an oblique

* Corresponding author.

E-mail address: valerie.potin@u-bourgogne.fr (V. Potin).

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125864>

Received 3 November 2021; Received in revised form 11 February 2022; Accepted 13 February 2022

Available online 15 February 2022

0254-0584/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

incidence of the incoming particle flux, as the source makes an angle α with the direction normal to the substrate [3]. As certain areas of the growing film are shadowed for direct impingement, a selective competition occurs between the shadowed and non-shadowed areas and the so-called “self-shadowing effect” results in anisotropic characteristics in thin films, eventually lessened by adatom surface diffusion [4,5]. Generally, OAD thin films are characterized by a higher porosity and tilted columnar structures in comparison to thin films elaborated with a normal incidence. This anisotropic microstructure generates anisotropic behavior in optical [6], magnetic [7] and electrical [8] properties. The porous character of the OAD thin films leads to an increased surface area that is a key parameter for many applications such as sensors, electrochemistry and catalysis [9–11]. The Glancing Angle Deposition (GLAD) is a technique derived from OAD that allows also to grow three-dimensional (3-D) nanostructures by altering the substrate motion and/or rotation [12–14]. Nanostructures including tilted or vertical columns, zigzags, S-shapes, C-shapes, spirals and helices are sculptured by modifying the polar (α) and azimuthal (Φ) angles between the normal to the substrate and the incident deposition flux [10,15]. The nano-architected structures fabricated by GLAD technique have demonstrated enhanced capabilities in many applications including chemical and biological sensors, optical and electronic devices, magnetic storage as well as innovative coatings and applications [15,16].

To form multi-composition or multi-component structures, simultaneous or sequential oblique deposition of two materials from two different sources positioned at equal or different angles has also been proposed [17]. Several systems were grown by OAD co-deposition technique with two different sources such as Fe-Cu [17], Co-M (M = Cr, Ag and Ta) [3] and Pt-M (M = Al, Si, Ti, Zr, Sn and Ce) [18] thin films. GLAD nanostructures were also obtained by co-deposition technique for Si-M (M = Cr, Pt, Ag, Cu and Ta) [19,20] as well as numerous metals, semiconductors and compounds [16]. By using two sources with oblique incidence, the morphology and/or elemental composition become also anisotropic. The 3-D growth is controlled by key parameters such as the angles of the incident fluxes, the deposition rates, the eventual substrate rotation/motion (and its speed) as well as usual deposition parameters [10,15]. By modifying the deposition sequence (simultaneous or sequential) and the substrate rotation (stationary, continuous or intermittent), it is also possible to control the distribution of the components both laterally and vertically within the 3-D nanostructures [19,21].

OAD and GLAD co-depositions are generally performed with two different materials obliquely deposited from two different targets. Only a few studies were performed on thin films prepared with two sources of a similar material. In 1981, Keitoku and Nishioka studied the grain structure and magnetic anisotropy of Fe films evaporated obliquely from two iron sources [17]. They reported that the iron films were formed by vertical columns, with an inclination of the columns with respect to the substrate surface normal almost equal to zero. This was in contrast with the columnar tilt angle equal to 45° measured for Fe films elaborated with a similar angle of incidence but with only one iron source [22]. In 1995, Robbie et al. [12] evaporated MgF_2 films by using two similar and opposite sources and obtained very porous thin films with isolated columns separated by large voids. In 2006, Kesapragada and Gall [23] deposited Cu nanorods on a patterned Si substrate using two opposite Cu sources. A two steps GLAD process was performed with continuous substrate rotation followed by deposition on stationary substrate. The first step led to vertical columns and the second one to anisotropic broadened columns with an increase of the nanorod width in the direction parallel to the fluxes.

In this study, we report on the oblique angle deposition of tungsten thin films by magnetron sputtering using two opposite targets of tungsten. Former studies have been performed on tungsten (with one target) [8,24], W-WO_3 [25], W-Cu [26,27] and W-Ag [28] deposited by magnetron sputtering in OAD configuration. Structure and electrical properties of such thin films are clearly dependent on the deposition

parameters, mainly the sputtering pressure and the current intensity applied to the targets. Typically, if one the fluxes is dominant, it can largely influence the microstructure and the elemental composition of the thin films. Thus, by varying the current intensity applied to the targets, W-to-Cu and W-to-Ag atomic concentration ratio is tuned from 0.2 to 10 [26,28]. In order to better understand the influence of these deposition parameters on the morphology and the electrical resistivity, OAD thin films have been deposited using two similar W targets. Several deposition parameters such as sputtering pressure, deposition temperature, oblique incidence angle have been reported to influence the growth and the final microstructure of the OAD and GLAD thin films [10]. So, for this study, many parameters such as α angles, deposition temperature, distances between the substrate and the targets are fixed during the deposition. Only two deposition parameters have been modified: the argon pressure and the intensity of the current applied to the targets. To investigate the influence of the sputtering pressure on the microstructure of the films, two argon sputtering pressures are chosen: 0.33 Pa and 1.5 Pa. Moreover, the current applied to one of the tungsten targets is set to 140 mA whereas the current to the second one is varied from 50 to 250 mA. The influence of these parameters on the morphology, crystallography and electrical resistivity of the tungsten thin films is studied and discussed.

2. Material and methods

Thin films are deposited by DC magnetron sputtering from two opposite tungsten metallic targets (both are 51 mm diameter and 99.9 at.% purity) on silicon and glass substrates (size of $25 \times 12 \text{ mm}^2$) (Fig. 1).

The deposition is performed at room temperature in a homemade 40 L vacuum chamber at a base pressure below 10^{-5} Pa. The distances between the center of the substrate and the center of W_1 and W_2 targets are equal to 65 mm and 95 mm, respectively. W_1 and W_2 targets are inclined according to the same incident angle equal to 80° defined by the normal to the substrate and the normal to the targets (αW_1 for W_1 target and αW_2 for W_2 target). The sputtering is performed simultaneously at room temperature in a pure argon atmosphere. Two samples series are produced with two argon sputtering pressures of 0.33 and 1.5 Pa. The current of W_2 target is varied from 50 to 250 mA, W_1 being kept unchanged at 140 mA. More details about the deposition facilities can be found in Ref. [26].

The films thickness measured by means of a Tencor Alpha Step IQ profilometer varies between 270 and 460 nm. The morphology of thin films deposited on silicon substrate is observed with a scanning electron

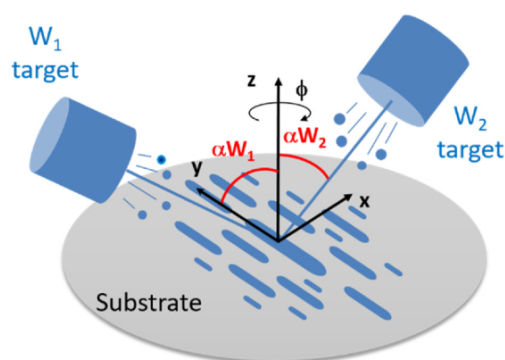


Fig. 1. Schematic representation of the OAD setup. Two tungsten targets W_1 and W_2 are tilted with fixed angles $\alpha W_1 = \alpha W_2 = 80^\circ$. The target-to-substrate distances are fixed to 65 mm for W_1 and to 95 mm for W_2 . The substrate can be fixed or rotated following the Φ angle (not used in this study). W atoms are deposited on substrate defining a x-y plane whereas the z-axis is defined by the direction perpendicular to the substrate.

microscope (SEM) Hitachi SU8230 from cross-section and surface views. The crystallographic structure of the W films is characterized by X-ray diffraction (XRD). Measurements are carried out using a Bruker D8 diffractometer with a copper line focus X-ray tube ($\text{Cu } \lambda_{\text{K}\alpha 1} = 0.154060 \text{ nm}$) with a θ/θ configuration. Scans are performed with a step of 0.0204° per 1 s and a 2θ angle ranging from 20 to 120° . The pole figures are performed using a Bruker D8 Discover GADDS diffractometer with a point focus cobalt X-ray tube. A $500 \mu\text{m}$ collimator is added to better focus the incident X-ray beam on the sample surface and the step size is 3° azimuthally ($\varphi = 0^\circ\text{--}358^\circ$). The transmission electron microscopy (TEM) analyses are performed using a JEOL 2100 FEG microscope with a 200 kV acceleration voltage. For TEM observations, scratched pieces of W thin films are dispersed on a lacey carbon film supported by a copper grid. TEM images are analyzed using the GATAN Digital Micrograph software and simulated with the Java Electron Microscopy Software (JEMS). The resistivity measurements are carried out at room temperature using the four probe van der Pauw method. The resistivity anisotropy is defined and measured [29] as the ratio between electrical resistivity following perpendicular and parallel directions to the sputtered particle fluxes [30].

3. Results and discussion

Top-view and cross-section scanning electron microscopy (SEM) images of the W thin films deposited at low (0.33 Pa) and high (1.5 Pa) argon sputtering pressures and with various W_2 target current intensities (I_{W_2} varying from 50 to 250 mA) are visible in Figs. 2 and 3. All SEM observations have been performed at the center of the samples, but are representative of the whole thin films' morphology, except at extremities. For all sputtering conditions, thin films appear as porous and columnar with separated and more or less inclined columns. It is well admitted that the morphology of OAD and GLAD thin films is mainly controlled by the self-shadowing effect [31], enhanced for high oblique incidence angle of the fluxes ($\alpha > 70^\circ$). It can also be seen that the exhibited morphology strongly depends on the argon sputtering pressure. Indeed, surface SEM observations exhibit two kinds of morphology at both pressures (Fig. 2). At low pressure, the morphology appears to be asymmetric as some columns are connected forming elliptical structures perpendicular to the W particle fluxes. The bundled columns are also separated by elongated voids. This anisotropic microstructure has already been observed for tungsten thin films deposited by OAD with one source [8,24] as well as for W–Cu and W–Ag thin films co-deposited by OAD [8,28]. At high pressure, the morphology appears to be more isotropic with a cauliflower structure. Some voids separate the agglomerated columns and are also slightly perpendicular to the W particle fluxes. The agglomerated columns do not show the elliptical shape reported for thin films produced at low pressure, but rather a circular one. Therefore, the comparison of top-view SEM images indicates that W thin films are columnar, with agglomerated columns separated by voids. The growth is also more anisotropic for thin films produced at low pressure.

The phenomenon of asymmetric morphology and more specifically the coalescence of columns in a specific direction named “bundling” have been reported in many studies and are related to the one-dimensional nature of the shadowing effect [3,10]. The bundling phenomenon consists in associating nanocolumns, laterally connected in a direction perpendicular to the particle flux. The formation of the bundled columns has been linked to a preferential trapping mechanism leading to a faster lateral growth of the nanocolumns, in the direction perpendicular to the particle fluxes until their coalescence [10]. In our study, as the two targets are opposite, shadowing effect still occurs in a one-dimensional way (incidence takes place in the x - z plane). As the growth keeps going on, nanocolumns are still merging in the direction perpendicular to the particle fluxes (y -direction) and the shadowing effect prevents the columns to be connected in the parallel direction (x -direction).

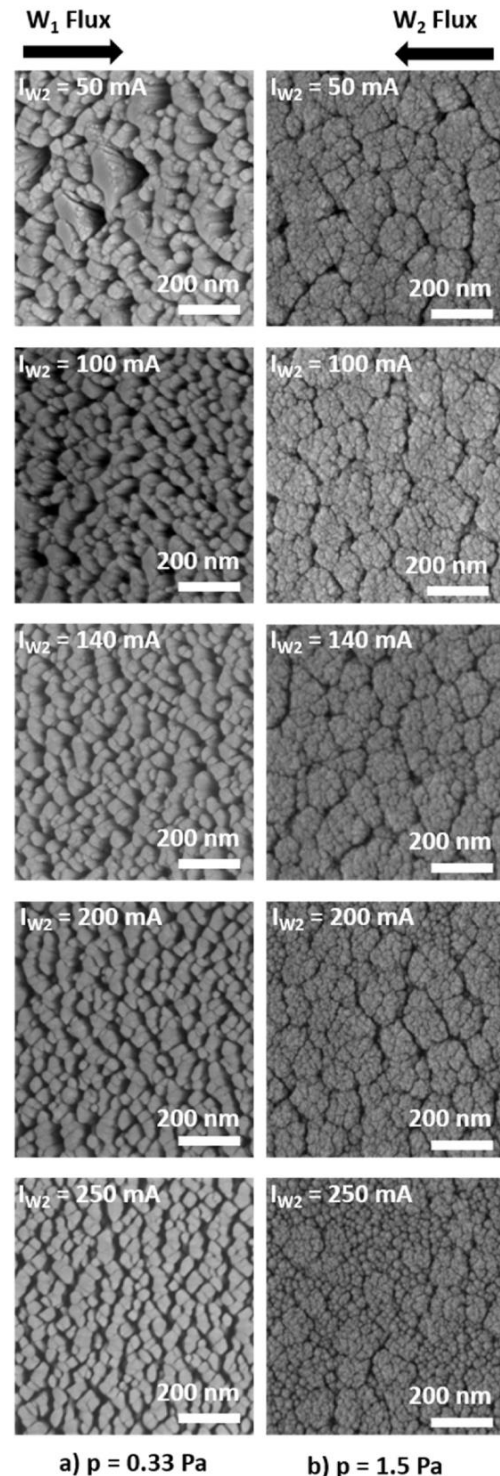


Fig. 2. Top-view scanning electron microscopy observations of W thin films deposited at a) low pressure and b) high pressure with a constant target current ($I_{W_1} = 140 \text{ mA}$) and various I_{W_2} target currents.

The difference of morphology at low and high pressures is linked to the more or less ballistic character of W sputtered atoms. At low pressure (0.33 Pa), ballistic sputtered particles are mainly produced and the particle fluxes are highly directional [10]. In contrast, a pressure

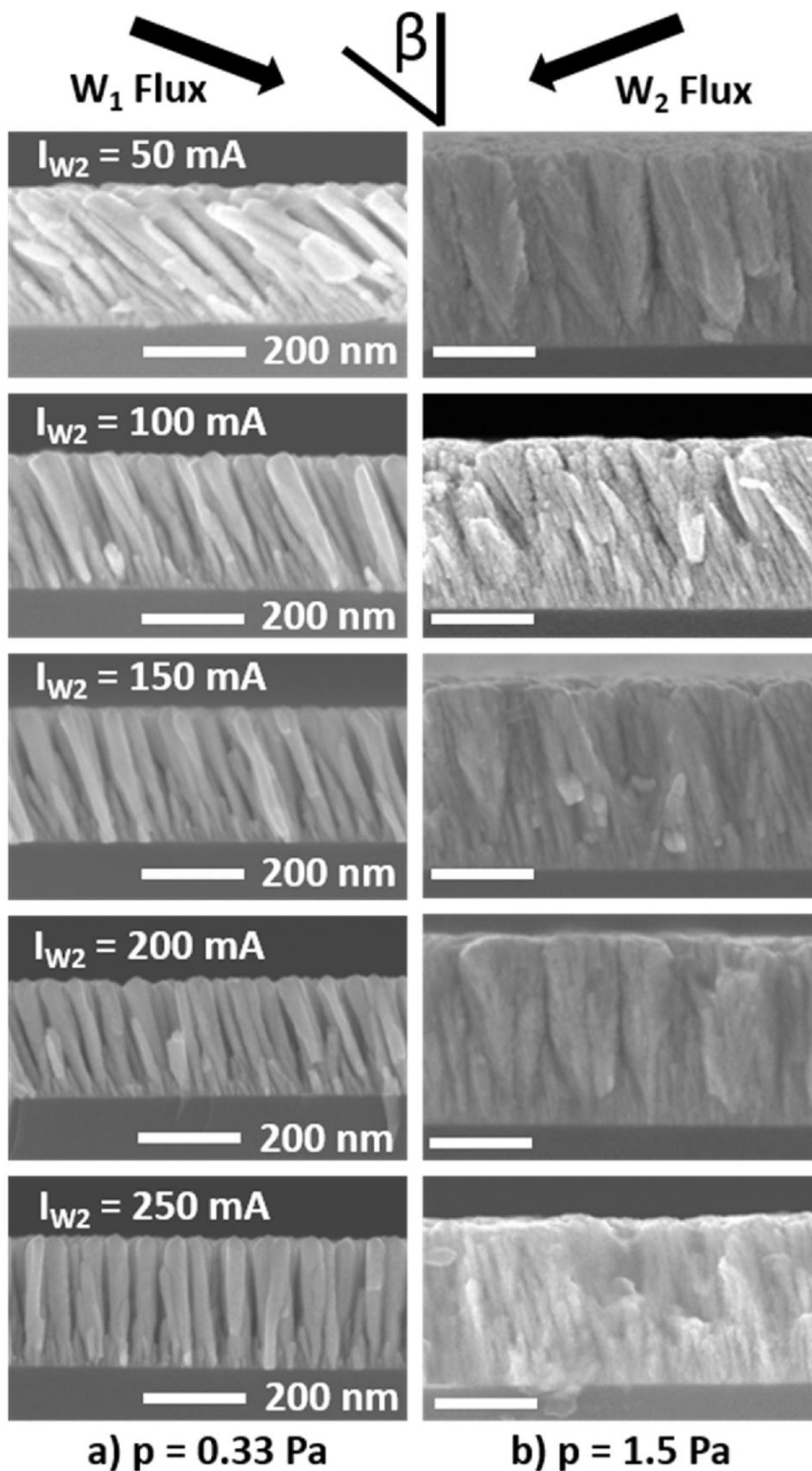


Fig. 3. Cross-section scanning electron microscopy observations of W thin films deposited at a) low pressure and b) high pressure with a constant target current ($I_{W_1} = 140$ mA) and various I_{W_2} target currents.

increase corresponds to an increase of the density of argon atoms available for ionization. Therefore, at higher pressure, W sputtered particles undergo more scattering and the mean free path strongly decreases. The mean free path for sputtered W atoms in argon atmosphere is inversely proportional to the argon sputtering pressure following this equation (Eq. (1)) [32]:

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi (r_{Ar} + r_W)^2 p} \quad (1)$$

With k_B is the Boltzmann's constant ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), T the temperature (300 K), p the pressure (Pa) and $r_{Ar} = 97 \text{ pm}$ and $r_W = 130 \text{ pm}$ the covalent radii of argon and tungsten, respectively. It is calculated equal to 55 mm for $p = 0.33 \text{ Pa}$ and equal to 12 mm for $p = 1.5 \text{ Pa}$. Moreover, the target-to-substrate distances being equal to 65 mm and 95 mm for W_1 and W_2 targets, respectively, the sputtered W particles are even more scattered at high pressure. Consequently, their kinetic energy decreases and the fluxes are also less directional. Thus, it can be considered that the W sputtered atoms evolve from a mostly ballistic behavior to a mostly thermalized one when the pressure changes from 0.33 to 1.5 Pa. The same behavior has been reported for W thin films grown by GLAD with one source ($\alpha = 85^\circ$, constant rotation of the substrate) [33]. So, at higher pressure, thermalized particles experience numerous collisions and accordingly they are less directional than ballistic ones. Thus, the one-directional nature of the shadowing effect is altered and the anisotropic bundling phenomenon does not occur at high pressure. Finally, we note that both observed morphologies well correspond to the main features of γ and δ generic microstructures developed by theoretical model to describe the different growth regimes of gold thin films as a function of the oblique incidence angle α and the sputtering pressure [10]. δ -type microstructure described as vertical and coalescent columns with a high density of micropores is obtained for a high degree of thermalization whereas γ -type microstructure described as tilted and isolated columns is obtained for a low thermalization degree. In our deposition conditions, when the argon sputtering pressure increases from 0.33 to 1.5 Pa, the thermalization degree also increases from 0.5 to 3.2 and the microstructure evolves from a γ -type to a δ -type structures.

Cross-section SEM images reveal a columnar microstructure with columns inclined towards W_1 target (Fig. 3). For all deposited films, thin columns are formed at the interface with the silicon substrate. Afterwards, during the growth, the thinnest columns disappear in favor of larger columns that widen. Consequently, the column's width increases with thickness. This column broadening is linked to the extinction of small columns being shadowed by bigger ones. It has been reported that in the case of W thin films deposited by GLAD technique, columns width and length are related by a power law, with an exponent $p = 0.34$ [34].

The main evolution concerns the columnar tilt angle β defined as the angle between the normal to the substrate surface and the inclined columns direction (Fig. 3). Since W_1 target is closer to the substrate holder than W_2 target (65 mm and 95 mm, respectively), columns are oriented towards the W_1 particle flux, whatever the I_{W_2} current intensity applied to W_2 target. However, the increase of the I_{W_2} current leads to a decrease of the columnar tilt angle β . It is worth noticing that the influence of the W_2 particle flux becomes more visible as higher I_{W_2} currents are applied, especially at lower pressure. For these low pressure conditions, β presents a strong variation from 39° for $I_{W_2} = 50 \text{ mA}$ to 2° for $I_{W_2} = 250 \text{ mA}$. In contrast, at high pressure, β is quasi constant with angles varying from 11° to 8° (Table 1). A comparison can be made with W thin films prepared with only one W target and with quite similar conditions ($p = 0.35 \text{ Pa}$ and $p = 1.5 \text{ Pa}$, target-to-substrate distance = 65 mm, $\alpha = 80^\circ$ and $I_W = 140 \text{ mA}$) in the same homemade PVD chamber. At low and high pressures, W thin films exhibit a columnar tilt angle β equal to 39° and 18° , respectively [24]. The value obtained for β at high pressure with one target is higher than all column angles obtained with two W targets, whatever the I_{W_2} current. At low pressure and with one

Table 1

Deposition rate and columnar tilt angle (β angle) for W thin films prepared at low (LP) and high (HP) pressures with different I_{W_2} target currents.

I_{W_2} target current (mA)	0.33 Pa (LP)		1.5 Pa (HP)	
	Deposition rate (nm.min ⁻¹)	β angle (°)	Deposition rate (nm.min ⁻¹)	β angle (°)
50	8.2	39	17.7	11
100	11	22	13.2	18
140	10.4	16	19.7	10
200	10.5	15	22.3	3
250	12.5	3	25.5	8

target, β angle is similar to the maximum value obtained with two opposite W targets (for $I_{W_2} = 50 \text{ mA}$). As the target-to-substrate distance is also shorter for W_1 than for W_2 target (65 mm versus 95 mm), one can even consider that the particle flux coming from W_2 target is negligible for $I_{W_2} = 50 \text{ mA}$.

OAD thin films show a columnar morphology and are characterized by an inclination of the columns towards the particle flux direction. The columnar tilt angle β is systematically lower than the oblique incidence angle α . This value depends on many parameters such as the substrate temperature, the deposition rate and the partial pressure. Several models have been proposed to connect the columnar tilt angle β and the oblique incidence angle α [3,14,35,36]. Among the different empirical models, the tangent and the cosine rules have attracted much attention. The empirical "tangent rule" [37] gives better results for smaller α while the "cosine rule" suggested by Tait et al. [38] is proposed for larger α . For $\alpha = 80^\circ$, this is verified as the first equation predicts $\beta = 71^\circ$ and the second one $\beta = 56^\circ$. However, these rules suppose that the relations between the angles are purely geometric and are not dependent on both materials and elaboration parameters [35]. This explains why some discrepancies are observed when one target is used and even more when the deposition takes place with two opposite targets [36].

Higher argon sputtering pressures lead to a strong decrease of W particle energy and directionality. Therefore, thermalization effect induces at high pressure a lesser influence of target currents on β angle [35]. In contrast, in the ballistic approach, the particles impinge on the film surface along straight and oblique trajectories. They remain at the landing location giving rise to tilted nanocolumns [10]. Due to the shadowing effect, deposited particles accumulate within certain areas corresponding to the first location of growth. These grains lead to shadowing areas, preventing other particles to deposit within. This selective growth between shadowed and non-shadowed areas induces the formation of tilted columns towards the particle flux direction. In the case of two targets instead of one, an effective source direction must be considered [39]. But the growth mechanism with a strong influence of the self-shadowing effect still applies. As the two opposite W targets have a common plane (x-z plane), the self-shadowing effect occurs perpendicularly to this plane of incidence. This leads to a preferential aggregation of the grains perpendicular to the incident plane rather than parallel to it. Already deposited grains shadow adjacent regions from direct impingement. As the thickness increases, the self-shadowing effect is even more pronounced and a columnar structure with a specific orientation is obtained. The columnar grains aggregate along a row perpendicular to the plane of incidence. Since the two sources are symmetrically installed relative to the substrate axis, the particle fluxes would have the same contribution to the film growth (i.e., incoming fluxes and atom energies would be the same when impinging on the growing columns) leading to the deposition of vertical columns, as previously reported for Fe thin films by Keitoku et al. [17]. Otherwise, they will be inclined towards the most powered target in terms of flux and energy [16].

In our study, even if identical α angles are imposed, as the substrate-to-target distances are not equal for both sources (65 mm and 95 mm), the fluxes are not diametrically opposed. Thus, our configuration of the

deposition system is not symmetric and the two incoming particle fluxes do not contribute equally to the columnar growth. Consequently, the angle β is not equal to zero for the same target current intensities and columns tilt towards the closest W_1 target. However, modifying the I_{W_2} current intensity allows to change the columnar tilt angle β . For $I_{W_1} = 140$ mA and $I_{W_2} = 250$ mA, quasi-vertical columns are obtained with $\beta = 2^\circ$. The consequence of the more important target-to-substrate distance for W_2 target compared to W_1 one is then compensated by the higher applied I_{W_2} current intensity, leading to balanced particle fluxes coming from the two opposite sides.

Fe, MgF_2 and Cu vertical columns were also previously obtained using two opposite sources of materials [7,12,19]. Instead of using two MgF_2 sources, Robbie et al. [12] proposed to use only one source and to rotate the substrate rapidly with 180° steps. However, zigzag structure was obtained instead of vertical columns. To control the columnar tilt angle independently of the film porosity, more complicated GLAD configurations have been proposed with specific parameters. For example, if α angle is kept constant whereas the substrate is rapidly rotated with a continuous or intermittent rotation, vertical columns are obtained [14,40,41]. GLAD is a very useful technique to obtain 3-D nanostructures but it implies the control of polar (α) and azimuthal (Φ) angles. OAD configuration with two opposite sources appears to be another method to easily obtain inclined or vertical columns, by simply playing on the target current intensity.

X-ray diffraction analyses point out differences for W thin films prepared at low and high argon sputtering pressure ($p = 0.33$ and 1.5 Pa). W thin films deposited at 0.33 Pa exhibit peaks largely more intense and clearly defined (Fig. 4-a). Thus, the decrease of the argon sputtering pressure is linked to a better crystallization. The most intense peak is detected at $2\theta = 35.55^\circ$ and is assigned to the (200) planes ($2\theta = 35.52^\circ$) of the body-centered cubic (bcc) β -W phase (ICDD-pdf # 65-6453). Its intensity strongly increases with the I_{W_2} current intensity. An asymmetric, broad and weak peak is recorded at a diffraction angle 2θ around 39.5° – 40.5° (Fig. 4-b). It is attributed to the sample deposited with $I_{W_2} = 50$ mA to a mixture of the (210) planes of the β -W phase and of the (110) planes of the α -W phase, respectively. For other I_{W_2} current intensities, the peak attributed to (110) planes of α -W phase is hardly distinguishable. For W thin films deposited at high pressure, weaker diffracted signals with broader peaks are reported (Fig. 4-c). Both α and β phases of tungsten are reported with peaks recorded at $2\theta = 35.44^\circ$, 39.88° and 40.25° , corresponding to β (200), β (210) and α (110) planes ($2\theta = 35.52^\circ$, 39.89° and 40.26°), respectively. If the intensities of the two last peaks are rather constant, the intensity of the first one also increases with I_{W_2} current intensity.

Previous studies have shown that tungsten is mainly formed in the thermodynamically stable body-centered-cubic (bcc) α -W phase, but can occur as a metastable cubic A-15 structure, also referred as β -W [42–45]. The unit cell of A15 structure is described as an ordered phase where the body centered lattice sites are occupied by O atoms whereas two lattice sites on each of the faces are occupied by W atoms. The lattice parameters are equal to $a = 0.316$ nm and $a = 0.504$ nm for α and β phases, respectively. The β -W phase is stabilized by the presence of oxygen acting as impurities, but without forming a tungsten oxide compound [42,43,46,47]. Even if β -W is often described as an ordered A-15 unit cell with a W_3O stoichiometry, the tungsten thin films designated as β -W do not present an ordered structure and the oxygen concentration in the films is often below 15 at.% but does not reach the 25 at.%, corresponding to a W_3O stoichiometry [42,43,47]. The stabilization of β -W has also been attributed to interstitial incorporation of argon or nitrogen impurities as well as to the stacking fault W_3W in the A15 structure [48, 49]. The occurrence of α -W, β -W or a mixture of both is strongly sensitive to a variety of deposition parameters such as presence of underlayers and type of substrates, films thickness, pressure of inert or reactive gas, deposition temperature, substrate bias, deposition power as well as deposition rates [32,44,49].

A better crystallinity has been reported for W thin films deposited at

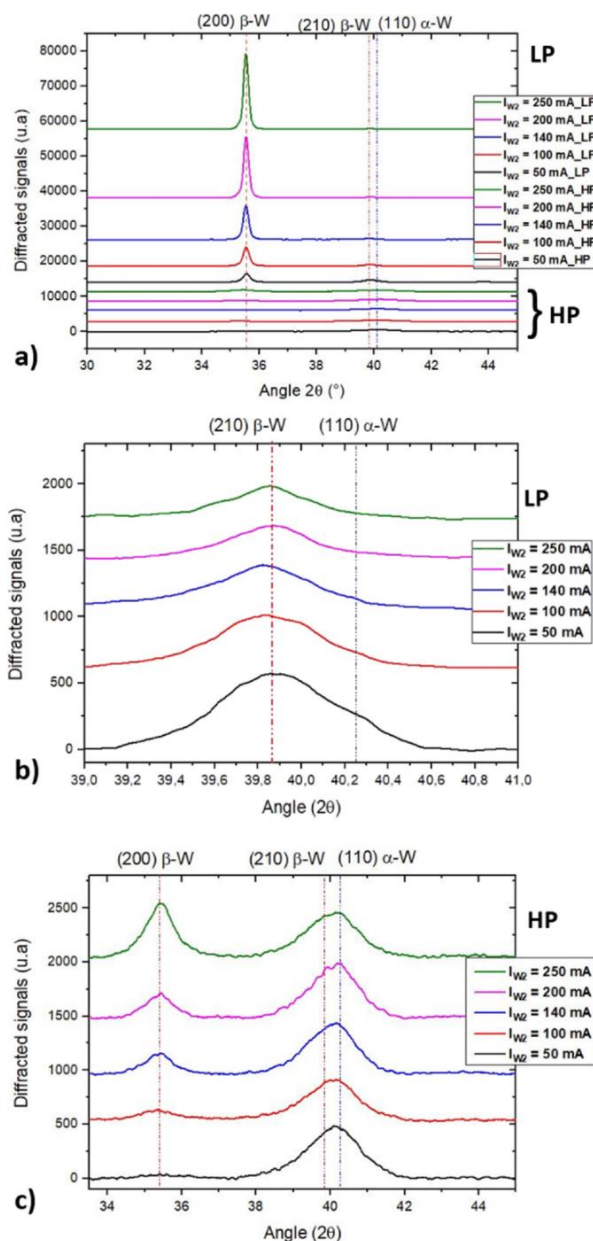


Fig. 4. X-ray diffraction patterns recorded in θ/θ configuration of W thin films prepared at low (LP) and high (HP) pressures with different I_{W_2} target currents: a) between 30° and 45° , b) zoom of the peak attributed to α -W (110) and β -W (210) superposition at around 40° (samples deposited at low pressure) and c) between 30° and 45° (increased y-scaling) for samples deposited at high pressure.

lower pressure by conventional sputtering [32] as well as for W thin films deposited by OAD or GLAD [24,33]. It is due to the ballistic regime inducing lesser scattering and higher kinetic energy of W sputtered particles. This would also explain the higher intensity of (200) β -W peak with the increase of I_{W_2} . A low sputtering pressure favors energetic W atoms and thus their diffusion on the growing film. In contrast, at high pressure, the lower energy, mobility and surface diffusion disrupt the crystallization process reducing the thin films' crystallinity. Khedir et al. [33] confirmed the preponderance of the metastable β -W phase at low pressure and of the stable α -W phase at high pressure. They proposed

that oxygen atoms could more easily incorporate at interstitial positions at low pressure whereas Weerasekera et al. [46] have also linked the stability of the β -W phase to the amount of incorporated oxygen, more abundant at low deposition rate. In our case, the average deposition rate

is equal to 10.5 nm min^{-1} at low pressure ($p = 0.33 \text{ Pa}$) and to 19.7 nm min^{-1} at high pressure ($p = 1.5 \text{ Pa}$) (Table 1). So, as the deposition rate increases at high pressure, the incorporation of residual oxygen would be more difficult and the β -W phase would be less stabilized at high

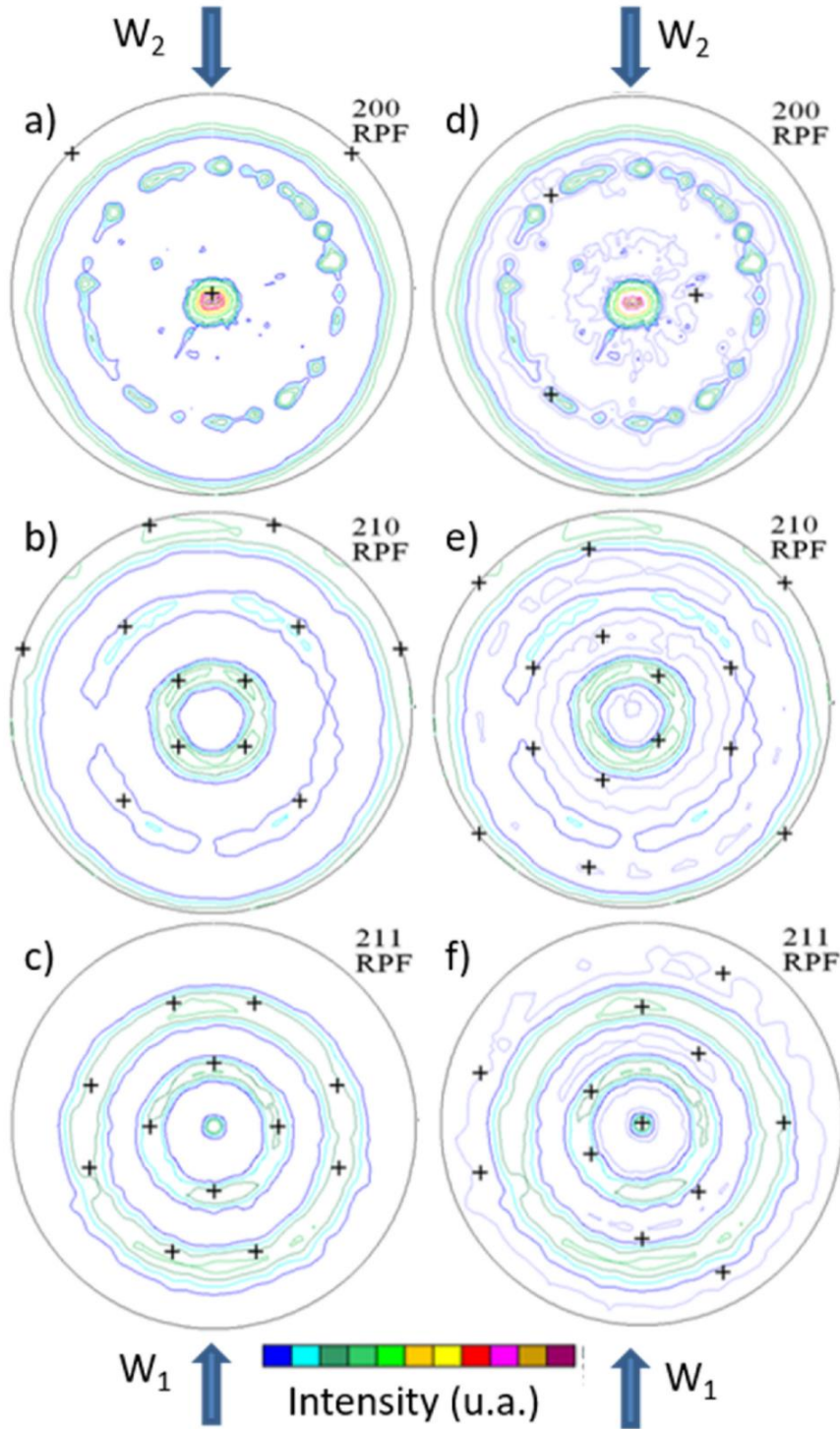


Fig. 5. a, d) {200}, b, e) {210} and c, f) {211} X-ray reconstructed pole figures (RPF) for the W thin films deposited at low pressure with $IW_2 = 200 \text{ mA}$. The direction of the incident fluxes, indicated by arrows corresponds to the rolling direction. The crosses correspond to theoretical texture of $\{100\} \langle 011 \rangle$ (a–c) and $\{211\} \langle 0-11 \rangle$ (d–f).

pressure.

Using GLAD technique with continuous substrate rotation around the normal to the substrate, the β -W phase is reported to be favored compared to α -W one at low pressure [40]. Due to different adatom mobilities, the α -W and β -W phases are supposed to grow faster laterally and vertically, respectively. The shadowing effect favors the β -W phase that predominates over the α -W phase during OAD and GLAD growth. Using the two-step procedure proposed by Robbie et al. [14] with a fast rotation of 180° of the substrate followed by pauses for deposition, Krishnan et al. [41] also obtained vertical columns with β -W phase. With other GLAD parameters characterized by a “flipping rotation” mode, Chen et al. [45] reported the growth of vertical nanorods with the α -W phase, the β -W phase being obtained under conditions similar to Karabacak et al. [40] (continuous substrate rotation). The occurrence of α -W phase was linked to a modification of the shadowing effect that is not enough efficient to promote the β -phase. Therefore, besides the aforementioned classical deposition parameters, OAD and GLAD parameters such as α angle, eventual motion and rotation of the substrate as well as in our case the two confocal W targets are additional deposition parameters that must be considered. This explains why it is not trivial to predict the occurrence of α and/or β phases as it is impacted by so many deposition parameters.

X-ray pole figure measurements are performed on the sample deposited at low pressure with $IW_2 = 200$ mA to gain information about main texture component (Fig. 5). As the X-rays reach the silicon substrate, texture information is obtained from the whole deposited thin film. The reconstruction of pole figures (RPF) is performed (using Labotex software) for $\{200\}$, $\{210\}$ and $\{211\}$ planes of β -W, the first two

ones corresponding to the two most intense XRD peaks (Fig. 4-a). The $\{200\}$ reconstructed pole figure exhibits a very intense central spot, typical of $\{100\}$ fiber pole figure, indicating that $\{200\}$ are planes parallel to the surface. We note that a slight tilt could be applied with a shift towards $\{10\ 1\ 1\}$ explained as the columns are not vertical for this sample but are inclined towards W_1 target with $\beta = 14^\circ$. So, W columnar thin films are characterized by a strong $\{200\}$ texture. Fig. 5-a also shows a quasi-continuous ring corresponding to $\{211\}$ planes, pointing out the contribution of the fiber structure. In Fig. 5-b, the $\{210\}$ RPF is characterized by the absence of a central spot and the presence of two quasi-continuous rings corresponding to $\{210\}$ planes. Both features confirm the $\{200\}$ texture and the fiber texture. A weak additional $\{211\}$ fiber texture is present in Fig. 5-c as the $\{211\}$ RPF exhibits a weak central spot and also in the $\{200\}$ RPF (Fig. 5-d) with a weak secondary ring, suggesting an eventual secondary growth on the columns. Some fishbone-like shape secondary structures have previously been reported on the W-face of W-Cu thin films deposited by OAD [27]. The $\{200\}$ texture combined to the fiber texture pointed out by RPF measurements indicates a random rotation of the columns around preferential $\langle 100 \rangle$ growth direction. RPF method has not been applied to a sample deposited at high argon pressure as the XRD data indicate a poor crystallization. Moreover, the proximity of $\{210\}$ β -W and $\{110\}$ α -W would induce misinterpretations of the pole figures. We note that the surface energy of the different facets of α -W and β -W crystals has been calculated by density functional theory (DFT) energy calculations and reported in a database by Tran et al. [50]. For α -W, $\{110\}$ planes exhibit the lowest surface energy with $E = 3.23$ J m $^{-2}$ whereas $\{100\}$ and $\{210\}$ planes of β -W have the lowest and second-lowest surface

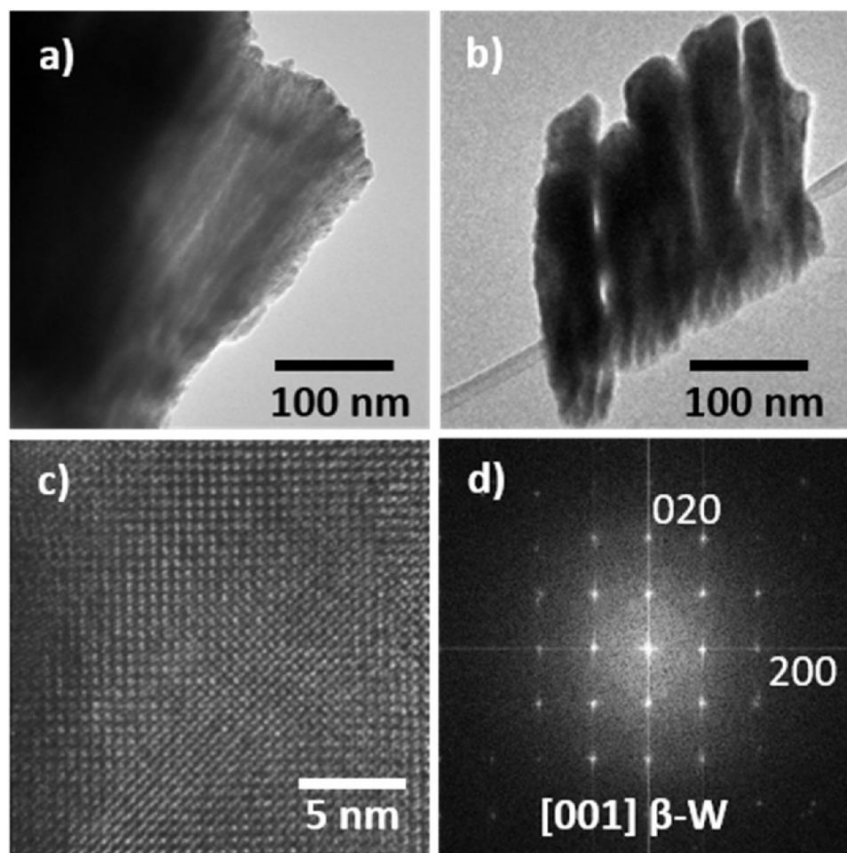


Fig. 6. TEM images of columnar W thin films deposited at a) high pressure and b) low pressure with $IW_2 = 200$ mA. c) HRTEM image of a crystallized area acquired for the sample grown at low pressure and d) its fast Fourier transform (FFT) pattern corresponding to $[001]$ zone axis of β -W.

energy with $E = 3.29 \text{ J m}^{-2}$ and $E = 3.40 \text{ J m}^{-2}$, respectively. Therefore, the exhibited $\{200\}$ texture corresponds to the thermodynamically favored crystal planes of β -W.

W thin films are also analyzed by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). Low-magnification TEM images are visible in Fig. 6-a and 6-b for the W thin films deposited at 1.5 Pa and 0.33 Pa (both with $I_{W_2} = 200 \text{ mA}$). As the TEM samples have been prepared by scratching off, the silicon substrate is not visible. Fig. 6-a confirms the columnar cauliflower structure already observed by SEM for samples deposited at high pressure. For sample deposited at low pressure, the columns are agglomerated and the coalescence effect is clearly visible as the width of the columns is smaller at their bottom part (Fig. 6-b). As the TEM samples have not been thinned down and as tungsten is a heavy element, only a few columns can be imaged for HRTEM. The W thin film deposited at high pressure displays a highly defective polycrystalline structure with crystallite size below 3 nm (not shown here), confirming the poor crystallization pointed out by XRD. In contrast, the sample deposited at low pressure displays some columns well orientated in zone axis (even if defective) and some HRTEM images have been recorded (Fig. 6-c). The analysis of the HRTEM images combined with calculated fast Fourier transform (FFT) patterns confirms that the columns are rather monocrystalline with a well-defined orientation (Fig. 6-d). They all correspond to a $[001]$ zone axis with crystallographic $\{200\}$ planes ($d = 0.252 \text{ nm}$) of the β -W structure. These results agree with and confirm XRD and RPF ones. As the $\{200\}$ planes are perpendicular to the growth direction of the columns, the growth direction corresponds to $\langle 100 \rangle$ direction and therefore, to the preferential growth direction of bcc crystals [50].

DC electrical resistivity and resistivity anisotropy are determined at room temperature for OAD W thin films deposited on glass substrate by the van der Pauw method. For samples deposited at low pressure, the resistivity gradually increases as a function of I_{W_2} current intensity from 1.15×10^{-5} to $4.85 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$ (Fig. 7-a).

These values are two or three orders of magnitude higher than the ones reported for bulk W ($\rho_W = 5.44 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$) [51]. This higher resistivity is attributed to the enhancement of the electron scattering by surfaces and grain boundaries, more present in porous thin films. SEM observations have pointed out the presence of large voids between the tilted columns for W films deposited at low pressure. Moreover, it has been shown that the electrical resistivity depends on the crystallographic structure. Indeed, the electrical resistivity of α -W is one order of magnitude lower than β -W one [32,40,42]. This explains the gradual increase of the electrical resistivity for samples grown at low pressure as it can be linked to the higher amount of β -W phase pointed out by XRD.

For samples deposited at high pressure, the resistivity also varies as a function of the I_{W_2} current intensity. It gradually decreases from 7.00×10^{-5} to $4.67 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$ before rising to $6.80 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$ (Fig. 7-b). Such resistivity values are higher than those previously measured for W films prepared at low pressure. At first, it can be assigned to the disordered structure recorded from XRD analyses (Fig. 4). Broad and low diffracted signals are systematically observed for W films deposited at high pressure, which corresponds to a low crystal size (a few nanometers) and thus, a reduced mean free path of electrons. The surprising minimum of resistivity observed for $I_{W_2} = 140 \text{ mA}$ can be explained neither from the evolution of the films' morphology (SEM pictures show similar top and cross-section features), nor by significant variations of the crystal structure (mixture of β -W and α -W phases poorly crystallized from XRD patterns). Although this minimum of resistivity at $I_{W_2} = 140 \text{ mA}$ remains an open question, one may suggest some correlations between the current I_{W_2} , growing defects and proportion of β -W and α -W phases in the films. Assuming that a small grain size, the presence of stacking faults and the occurrence of the β -W phase favor a high film resistivity, the second W target is not only a source of matter but also supply energy from the incoming particle flux. For the lowest I_{W_2} , W atoms diffusing on the columns side opposite to the W1 target migrate more easily to stable crystalline α -W growth sites, which reduces the

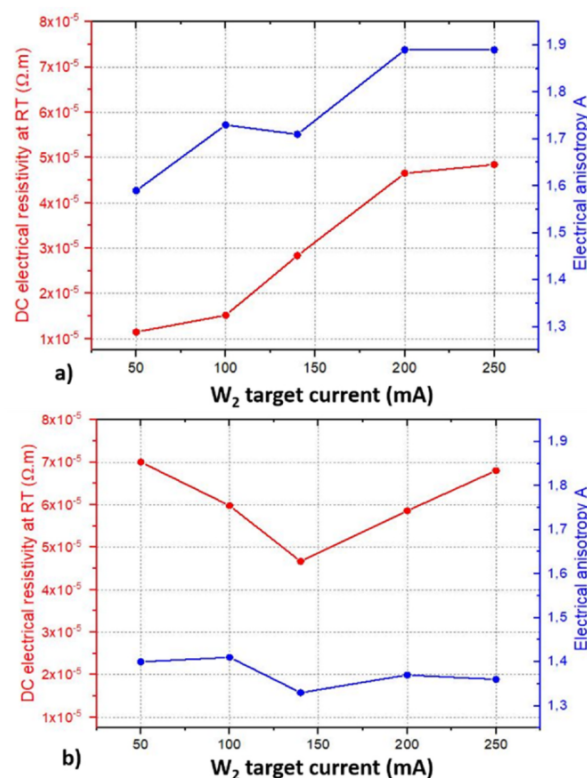


Fig. 7. DC electrical resistivity and resistivity anisotropy measured at room temperature as a function of the I_{W_2} target current for W thin films prepared by OAD with two W targets ($I_{W_1} = 140 \text{ mA}$) at a) low ($p = 0.33 \text{ Pa}$) pressure and b) high ($p = 1.5 \text{ Pa}$) pressure.

films resistivity. A further increase of I_{W_2} and so, of the particle flux coming for the target W2 enhances the defect incorporation due to a growth competition between two particle fluxes. This competition favors the formation of the β -W phase (more intense β (200) diffracted signal at $2\theta = 35.52^\circ$ from XRD in Fig. 4) and thus, an increase of the resistivity is produced.

Using the Bierwagen method [29], the electrical resistivity has been measured in directions parallel (x-axis) and perpendicular (y-axis) to the particle fluxes. Then, the anisotropic resistivity is defined as the resistivity ratio following the parallel and perpendicular directions of the particle fluxes. At low pressure, the ratio is comprised between 1.59 and 1.89 whereas at high pressure, the ratio is nearly constant and close to 1.35. This anisotropic resistivity is linked to the elliptical shape already reported by SEM observations. In particular, the higher values obtained at low pressure correspond to an emphasized anisotropic morphology due to the bundling effect. The resistivity is favored in the direction parallel to the particle fluxes as the columns are separated by voids. Simultaneously, the conductivity is enhanced in the direction perpendicular to the particle fluxes as the columns are agglomerated along this direction because of the bundling effect. At high pressure, the constant electrical anisotropy is assigned to the less anisotropic and rather homogeneous cauliflower microstructure whatever I_{W_2} current intensity. Scattering of electrons is especially significant in this kind of microstructure since the bundled columns exhibit a small cross section as shown from SEM observations in Figs. 2 and 3. These nanocolumns are more or less connected to each other's and are separated by voids acting as barriers of potential for charge carriers.

4. Conclusion

In this study, a specific configuration is proposed to deposit tungsten thin films by co-sputtering on silicon and glass substrates using oblique angle deposition. The deposition is simultaneously performed from two distinct and opposite tungsten sources. Both targets are focused on the substrate with the same incident angle $\alpha = 80^\circ$. Due to the shadowing effect, typical of OAD deposition, we observe that all samples are porous and columnar. The morphology, crystallography and the electrical resistivity of the W thin films are tailored by the variation of argon sputtering pressure and current intensity applied to the second W target (IW₂). At low pressure, XRD analyses reveal the predominance of the metastable phase β -W and a $<100>$ uniaxial fiber texture. Deposition at high argon pressure results in a cauliflower microstructure and a poor crystallization with a mixture of α -W and β -W phases. At low argon pressure (0.33 Pa), the columnar tilt angle β varies with IW₂ until obtaining vertical columns whereas samples deposited at high pressure (1.5 Pa) do not show any dependence. This work shows the meaningful effects of deposition conditions on the structure and morphology of tungsten films. Their modification as a function of the argon pressure is mainly linked to the occurrence of ballistic and diffusive regimes, inducing loss of energy and directionality of the particle fluxes.

CRedit authorship contribution statement

Valérie Potin: Writing – original draft, Writing – review & editing, Supervision, Funding acquisition. **Hussem Boukhalfa:** Data curation, Investigation. **Nicolas Martin:** Writing – review & editing, Supervision.

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 has been supported by the Region Bourgogne Franche-Comté and by EIPHI Graduate School (Contract 'ANR-17-EURE-0002'). The authors are grateful to Loïc Chossemier, Nicolas Geoffroy, Rémi Chassagnon and Cédric Thomas for helping in samples characterization and for fruitful discussions.

References

- [1] T.G. Knorr, R.W. Hoffmann, Dependence of geometric magnetic anisotropy in thin iron films, *Phys. Rev.* 113 (1959) 1039–1046, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.113.1039>.
- [2] D.O. Smith, Anisotropy in Permalloy films, *J. Appl. Phys.* 30 (1959) 2645–2655, <https://doi.org/10.1063/1.2185921>.
- [3] Herma van Kranenburg, Cock Lodder, Tailoring growth and local composition by oblique-incidence deposition: a review and new experimental data, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 11 (1994) 295–354, [https://doi.org/10.1016/0927-796X\(94\)90021-3](https://doi.org/10.1016/0927-796X(94)90021-3).
- [4] A.G. Dirks, H.J. Leamy, Columnar microstructure in vapor-deposited thin films, *Thin Solid Films* 47 (1977) 219–233, [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(77\)90037-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(77)90037-2).
- [5] Abelmann Leon, Cock Lodder, Oblique evaporation and surface diffusion, *Thin Solid Films* 305 (1997) 1–21, [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00095-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00095-3).
- [6] D. Schmidt, A.C. Kjerstad, T. Hofmann, R. Skomski, E. Schubert, M. Schubert, Optical, structural, and magnetic properties of cobalt nanostructure thin films, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 113508, <https://doi.org/10.1063/1.3138809> (7pp).
- [7] Susumu Keitoku, Kazue Nishioka, Grain structure and magnetic anisotropy of Fe film evaporated obliquely from two sources, *Jpn. J. Appl. Phys.* 20 (1981) 1249–1253, <https://doi.org/10.1143/JJAP.20.1249>.
- [8] Raya El Beainou, Jean-Marc Cote, Vincent Tissot, Valérie Potin, Nicolas Martin, Resistivity anisotropy of tilted columnar W and W–Cu thin films, *Surf. Coating Technol.* 421 (2021) 127412, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127412> (11pp).
- [9] V. Matolin, I. Matolinova, M. Vaclavu, I. Khalakhan, M. Vorokhta, R. Fiala, I. Pis, Z. Sofer, J. Poltierova-Vejpravova, T. Mori, V. Potin, H. Yoshikawa, S. Ueda, K. Kobayashi, Platinum-doped CeO₂ thin film catalysts prepared by magnetron sputtering, *Langmuir* 26 (2010) 12824–12831, <https://doi.org/10.1021/la100399t>.
- [10] Angel Barranco, Ana Borrás, R. Agustín, Elípe González, Palmero Alberto, Perspectives on oblique angle deposition of thin films: from fundamentals to devices, *Prog. Mater. Sci.* 76 (2016) 59–153, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.06.003>.
- [11] Mykhailo Chundak, Ivan Khalakhan, Kús Peter, Tomáš Duchoň, Valérie Potin, Cacucci Arnaud, Nataliya Tsud, Vladimír Matolín, Kateřina Veltruská, Tailoring of highly porous SnO₂ and SnO₂-Pd thin films, *Mater. Chem. Phys.* 232 (2019) 485–492, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.11.022>.
- [12] K. Robbie, L.J. Friedrich, S.K. Dew, T. Smy, M.J. Brett, Fabrication of thin films with highly porous microstructures, *J. Vac. Sci. Technol., A* 13 (1995) 1032–1035, <https://doi.org/10.1116/1.579579>.
- [13] K. Robbie and M. J. Brett, *J. Vac. Sci. Technol., A* 15 (1997) 1460–1465 “Sculptured thin films and glancing angle deposition: growth mechanics and applications” <https://doi.org/10.1116/1.580562>.
- [14] K. Robbie, J. Sit, M. Brett, Advanced techniques for glancing angle deposition, *J. Vac. Sci. Technol. B* 16 (1998) 1115–1122, <https://doi.org/10.1116/1.590019>.
- [15] M.M. Hawkeye, M.T. Taschuk, M.J. Brett, *Glancing Angle Deposition of Thin Films: Engineering the Nanoscale*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2014.
- [16] Yuping He, Yiping Zhao, Advanced multi-component nanostructures designed by dynamic shadowing growth, *Nanoscale* 3 (2011) 2361–2375, <https://doi.org/10.1039/c1nr10103j>.
- [17] Susumu Keitoku, Tatsuo Kamimori, Mitita Goto, Inhomogeneous concentration distribution in obliquely evaporated Fe–Cu films, *Jpn. J. Appl. Phys.* 25 (1986) 1668–1671, <https://doi.org/10.1143/JJAP.25.1668>.
- [18] Yoshihide Watanabe, Shi-aki Hyodo, Tomoyoshi Motohiro, Tatsumi Hioki, Masahiro Sugiura, Shoji Noda, Catalytic properties of thin films by simultaneous oblique sputter deposition of two materials from different directions, *Thin Solid Films* 256 (1995) 68–72, [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)06279-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)06279-X).
- [19] S.V. Kesapragada, D. Gall, Two-component nanopillar arrays grown by glancing angle deposition, *Thin Solid Films* 494 (2006) 234–239, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.128>.
- [20] Yuping He, Jinsong Wu, Yiping Zhao, Designing catalytic nanomotors by dynamic shadowing growth, *Nano Lett.* 7 (2007) 1369–1375, <https://doi.org/10.1021/nl070461j>.
- [21] C.M. Zhou, H.F. Li, D. Gall, Multi-component nanostructure design by atomic shadowing, *Thin Solid Films* 517 (2008) 1214–1218, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.05.049>.
- [22] Kazuhiro Hara, Takashi Hashimoto, Eiji Tatsumoto, Origin of anomalous magnetic anisotropy of iron films evaporated at oblique incidence, *J. Phys. Soc. Jpn.* 28 (1970) 254, <https://doi.org/10.1143/JPSJ.28.254> (1pp).
- [23] S.V. Kesapragada, D. Gall, Anisotropic broadening of Cu nanorods during glancing angle deposition, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 203121, <https://doi.org/10.1063/1.2388861> (3pp).
- [24] Asma Chargui, Raya El Beainou, Alexis Mosset, Sébastien Euphrasie, Valérie Potin, Pascal Vairac, Nicolas Martin, Influence of thickness and sputtering pressure on electrical resistivity and elastic wave Propagation in oriented columnar tungsten thin films, *Nanomaterials* 10 (2020, 18) 81, <https://doi.org/10.3390/nano10010081>.
- [25] Nicolas Martin, Cacucci Arnaud, Valérie Potin, Luc Imhoff, Tomas Nyberg, Architected columns with a metal-dielectric periodic nanostructure, *Mater. Lett.* 172 (2016) 128–131, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.02.161>.
- [26] Raya El Beainou, Nicolas Martin, Valérie Potin, Paulo Pedrosa, Mohammad Arab Pour Yazdi, Alain Billard, Correlation between structure and electrical resistivity of W–Cu thin films prepared by GLAD co-sputtering, *Surf. Coating Technol.* 313 (2017) 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.039>.
- [27] Raya El Beainou, Jean-Marc Cote, Valérie Potin, Nicolas Martin, Contrasted morphologies in nanostructured Janus W–Cu columns, *Mater. Today Commun.* 27 (2021) 102331, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102331> (4pp).
- [28] Hussem Boukhalfa, Valérie Potin, Nicolas Martin, Microstructural analysis and electrical behaviours of co-sputtered W–Ag thin films with a tilted columnar architecture, *J. Phys. D Appl. Phys.* 54 (2021) 255304, <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abf312> (9pp).
- [29] O. Bierwagen, R. Pomraenke, S. Eilers, W.T. Masselink, Mobility and carrier density in materials with anisotropic conductivity revealed by van der Pauw measurements, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 165307, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.165307> (6pp).
- [30] Kasper A. Borup, Karl F.F. Fischer, David R. Brown, G. Jeffrey Snyder, Bo B. Iversen, Measuring anisotropic resistivity of single crystals using the van der Pauw technique, *Phys. Rev. B* 92 (2015), 045210, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.045210> (10pp).
- [31] D.O. Smith, M.S. Cohen, G.P. Weiss, Oblique-incidence anisotropy in evaporated Permalloy films, *J. Appl. Phys.* 31 (1960) 1755–1762, <https://doi.org/10.1063/1.1735441>.
- [32] F.T.N. Vuillers, R. Spolenak, Alpha- vs. beta-W nanocrystalline thin films: a comprehensive study of sputter parameters and resulting materials' properties, *Thin Solid Films* 577 (2015) 26–34, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.01.030>.
- [33] Khedir R. Khedir, Ganesh K. Kannarpady, Hidetaka Ishihara, Justin Woo, Charles Ryerson, Alexandru S. Biris, Morphology control of tungsten nanorods grown by glancing angle RF magnetron sputtering under variable argon pressure and flow rate, *Phys. Lett.* 374 (2010) 4430–4437, <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2010.08.066>.
- [34] T. Karabacak, J.P. Singh, Y.-P. Zhao, G.-C. Wang, T.-M. Lu, Scaling during shadowing growth of isolated nanocolumns, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 125408, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.125408> (5pp).

- [35] J.M. García-Martín, R. Alvarez, P. Romero-Gómez, A. Cebollada, A. Palmero, Tilt angle control of nanocolumns grown by glancing angle sputtering at variable argon pressures, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 173103, <https://doi.org/10.1063/1.3506502> (3pp).
- [36] Yiping Zhao, Yuping He, Cameron Brown, Composition dependent nanocolumn tilting angle during the oblique angle co-deposition, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012), 033106, <https://doi.org/10.1063/1.3676665> (3pp).
- [37] J.M. Nieuwenhuizen, H.B. Haanstra, *Microfractography of thin films*, *Philips Tech. Rev.* 27 (1966) 87–91.
- [38] R.N. Tait, T. Smy, M.J. Brett, Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films, *Thin Solid Films* 226 (1993) 196–201, [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(93\)90378-3](https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90378-3).
- [39] H.J. Leamy, A.G. Dirks, Microstructure and magnetism in amorphous rare-earth-transition-metal thin films. I. Microstructure, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 3430–3438, <https://doi.org/10.1063/1.325249>.
- [40] Tansel Karabacak, Anupama Mallikarjunan, Jitendra P. Singh, Dexian Ye, Gwo-Ching Wang, Toh-Ming Lu, β -phase tungsten nanorod formation by oblique-angle sputter deposition, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 3096–3098, <https://doi.org/10.1063/1.1618944>.
- [41] R. Krishnan, T. Parker, S. Lee, T.-M. Lu, The formation of vertically aligned biaxial tungsten nanorods using a novel shadowing growth technique, *Nanotechnology* 20 (6pp) (2009) 465609, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/46/465609>.
- [42] M.J. O'Keefe, J.T. Grant, Phase transformation of sputter deposited tungsten thin films with A15 structure, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 9134–9141, <https://doi.org/10.1063/1.362584>.
- [43] Y.G. Shen, Y. W. Mai, Influences of oxygen on the formation and stability of A15 β -W thin films, *Mater. Sci. Eng., A* 284 (2000) 176–183, [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00745-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00745-0).
- [44] S.M. Rosnagel, I.C. Noyan, C. Cabral Jr., The phase transformation of thin sputter-deposited tungsten films at room temperature, *J. Vac. Sci. Technol. B* 20 (2002) 2047–2051, <https://doi.org/10.1116/1.1506905>.
- [45] Liang Chen, Toh-Ming Lu, Gwo-Ching Wang, Creation of biaxial body center cubic tungsten nanorods under dynamic shadowing effect, *Thin Solid Films* 539 (2013) 65–69, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.04.151>.
- [46] I.A. Weerasekera, S. Ismat Shah, David V. Baxter, K.M. Unruh, Structure and stability of sputter deposited beta-tungsten thin films, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 3231–3233, <https://doi.org/10.1063/1.111318>.
- [47] Ananya Chattaraj, Mohammad Balal, Ashok Kumar Yadav, Sudipta Roy Barman, Anil Kumar Sinha, Shambhu Nath Jha, Sebastien Joulie, Virginie Serin, Alain C. laverie, Vijay Kumar, Alope Kanjilal, Unravelling oxygen driven α to β phase transformation in tungsten, *Sci. Rep.* 10 (2020) 14718, <https://doi.org/10.1038/s41598-020-71650-2> (10pp).
- [48] Y.G. Shen, Y.W. Mai, Structure and properties of stacking faulted A15 tungsten thin films, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 93–98, <https://doi.org/10.1023/A:1004847009613>.
- [49] Katayun Barmak, Jiaying Liu, Impact of deposition rate, underlayers, and substrates on β -tungsten formation in sputter deposited films, *J. Vac. Sci. Technol., A* 35 (2017), 061516, <https://doi.org/10.1116/1.5003628> (6pp).
- [50] Richard Tran, Zihan Xu, Balachandran Radhakrishnan, Donald Winston, Wenhao Sun, A. Kristin, Persson, Shyue Ping Ong, Surface energies of elemental crystals, *Sci. Data* 3 (2016) 160080, <https://doi.org/10.1038/sdata.2016.80> (13pp).
- [51] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 72nd Edition, CRC Press, Boca Raton, 1991.

5. Article 5

Functional Materials Letters
Vol. 15, No. 6 (2022) 2251043 (5 pages)
© World Scientific Publishing Company
DOI: 10.1142/S1793604722510432



Checkerboard-like structure in columnar W–Mo thin films

Nicolas Martin* and Jean-Marc Cote

*Institut FEMTO-ST, UMR 6174 CNRS Université de Bourgogne Franche-Comté
15B, Avenue des montboucons, 25030 Besançon Cedex, France*

**nicolas.martin@femto-st.fr*

Housseem Boukhalifa and Valérie Potin

*ICB - Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne
UMR 6303 CNRS Université de Bourgogne Franche-Comté
9, Avenue Alain Savary, BP47870, 21078 Dijon Cedex, France*

Received 15 July 2022; Accepted 17 August 2022; Published 12 September 2022

Implementing bottom-up approaches to control the columnar architecture of thin films at the nanoscale is a powerful tool for developing surface properties. While inclined columns, zigzags or helices made of a single material are now commonly produced by oblique angle deposition processes, the creation of more complex and original structures associating at least two different materials still remains a challenging task, even more on silicon substrate. Herein, we show how to prepare tungsten/molybdenum columns exhibiting a checkerboard-like structure with motifs of a few tens of nanometers. Although understanding the growth phenomena becomes more problematic when two components are simultaneously provided during the film fabrication, this original combination of controlled mosaics in columnar thin films enables new opportunities to produce some unusual nanostructures for functional materials.

Keywords: Nanostructural materials; thin films; sputtering; interfaces; scanning/transmission electron microscopy.

1. Introduction

In the last few decades, tremendous efforts have been made to create new architectures in thin films prepared by bottom-up approaches,^{1,2} especially by the sputtering processes.^{3–6} Nanostructured-thin films with unusual architectures have a broad scientific and technological significance not only for understanding their behaviors at the nanometer scale but also for their usage in various fields of application. Whatever be the fabrication approach, the motivation is to succeed in growing thin films that exhibit original structures with sizes and thicknesses ranging from a few tens to a few hundreds of nanometers. Many materials are smartly prepared with dimensions from the atomic scale^{7–9} (e.g. clusters and molecules with chiral structures) and up to the microscale^{10–12} (e.g. self-organized colloidal balls, nacre ...). However, between these two ranges of dimensions, a lack of knowledge still remains to be explored, especially about the fabrication of structured materials involving at least two components. Therefore, the development of a toolbox gathering advanced structuring methods is becoming a scientific requirement. Such methods

are connected to technological challenges to achieve innovative architected thin films at these scales. Proceeding and understanding mechanisms of these structuration strategies are one of the motivations of this work.

These last 25 years have seen extensive investigations devoted to the glancing angle deposition (GLAD)¹³ since it appears to be an attractive approach to obtain nanostructured thin films.¹⁴ Brett *et al.* acted as pioneers to develop this original way leading to 1D, 2D or 3D structuring.¹⁵ The direct impact of these nanostructured thin films was an extension of many physical properties of such films compared to those obtained with conventional processes.^{16,17} Although the ability of the films structure by the GLAD technique with a single material is still an attractive method to achieve nanoscale engineering, the GLAD co-deposition extends nanostructuring capabilities.

We report on the preparation of checkerboard-like structure in tungsten–molybdenum thin films co-sputter-deposited by GLAD involving two opposite atomic sources of W and Mo. Each source is inclined with the same tilt angle of 80° relative to the normal of the substrate surface. By tuning the W and Mo particle fluxes judiciously, and by means of rapid 180° rotations of the substrate after fixed growth intervals,

*Corresponding author.

vertical columns exhibiting checkerboard-like shapes can be produced. These as-deposited columns are composed of clear W/Mo alternations with a tunable patchwork design depending on particle fluxes and frequency of the substrate rotation. Growth mechanisms specific to GLAD process involving W and Mo and co-sputtering conditions also influence the final figure of the columns network. Finer analyses by high-resolution transmission electron microscopy lead to identifying a mixture of mainly α -W but also β -W phase and of pure body-centered cubic (bcc) Mo. They also show that during the two metals' growth, frank W/Mo interfaces are produced following the columns axis despite inhomogeneous aspects of the columns cross-section.

2. Material and Methods

W–Mo films were deposited onto (100) Si substrates by DC reactive magnetron sputtering from two metallic targets (W and Mo purity 99.6 at.% and 51 mm diameter) in an Ar atmosphere. Pumping unit led to a residual vacuum below 10^{-5} Pa before starting any deposition. All depositions were performed with an argon flow rate of 2 sccm leading to a pressure of 0.30 Pa. Targets were sputtered with a constant current density $J_W = 140 \text{ A m}^{-2}$ and $J_{Mo} = 200 \text{ A m}^{-2}$ for W and Mo, respectively. These operating conditions (target currents and sputtering pressure) have been previously adjusted to get a columnar growth perpendicular to the substrate surface.¹⁸ Distances between targets and unheated substrate were fixed at 65 mm for W and 95 mm for Mo. A homemade GLAD substrate-holder allowed the preparation of vertical columns keeping the deposition angles $\alpha_W = \alpha_{Mo} = 80^\circ$. Rotating the substrate holder at $\phi = 180^\circ$ after a given time allowed the creation of checkerboard-like architecture inside columns. The total deposition time was adjusted in order to get 1–1.4 μm films thickness.

Top and cross-sectional observations by scanning electron microscopy (SEM) were performed with a JEOL JSM 7600F. The finer structural analysis was completed using a JEOL 2100 FEG transmission electron microscope (TEM) operating at 200 keV. Before TEM observations, samples were prepared by the standard sandwich technique. TEM observations were performed using GATAN Digital Micrograph software and their simulations were obtained with the Java Electron Microscopy Software (JEMS). The elemental chemical composition was also measured in scanning (STEM) mode using an EDX detector BRUKER Quantax XFlash 5030T SDD.

3. Results and Discussion

The GLAD process involving a single source has become a well-redounded method since a wide range of nanostructures can be obtained by playing with only two key parameters:

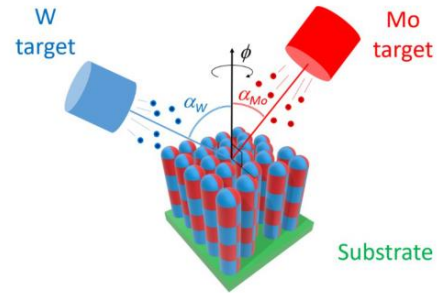


Fig. 1. Schematic illustration of the GLAD co-sputtering system implemented to deposit W–Mo thin films exhibiting a checkerboard-like structure. W and Mo targets are both tilted with a constant angle $\alpha_W = \alpha_{Mo} = 80^\circ$. Azimuthal angle ϕ can be periodically changed following a sequential rotation of the substrate holder (intermittent $180^\circ \phi$ rotations) leading to W/Mo alternations in columns. By an accurate adjustment of W and Mo incoming vapor fluxes, a vertical growth of the columns can be reached.

The deposition angle α (angle between the substrate normal and the incident vapor flux direction), and the angle ϕ measuring the substrate rotation about its normal. Since the publication of an article by Robbie and Brett in 1997,¹³ many investigations have been devoted towards the development of original GLAD film's nanostructures with one vapor source, but till now, very few studies involving at least two sources have been reported.^{19–23} The geometry of the sputtering set-up is the starting key parameter to generate the fabrication of complex architectures (e.g. Janus-like structure). A schematic view of our GLAD co-sputtering system is given in Fig. 1.

Both targets are facing each other and deposition angles α_W and α_{Mo} are fixed at 80° . Such a symmetric configuration and grazing angles are operating parameters favoring the shadowing mechanism.¹⁵ The latter causes the incoming condensing vapor from a target to self-assemble into oriented columns. Combining the two sources leads to a growth competition of W and Mo nuclei and bi-metallic columns can develop by means of a careful adjustment of each particle flux (i.e. target current intensities) and mainly a ballistic regime for Mo and W atoms¹⁸ (low-sputtering pressure). It is worth noting that these growing conditions have been previously investigated and optimized by GLAD co-deposition with other metals to produce well-defined Janus-like structures playing with sputtering pressure, target current intensity and film's thickness.²⁴ With a sequential rotation of the substrate holder (intermittent $180^\circ \phi$ rotations at each step), the GLAD co-sputtering provides W–Mo films exhibiting checkerboard patterned columns. This arrangement can be tuned assuming W and Mo deposition rates and playing with deposition time of each sequence.

This growth optimization by GLAD co-sputtering allows the preparation of various W–Mo checkerboard structures as shown from SEM observations (Fig. 2). Keeping nearly the same films thickness, 1, 3, 5 and 7 $180^\circ \phi$ rotations have

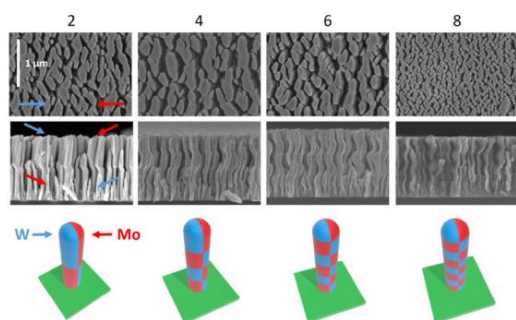


Fig. 2. Top and cross-section observations by SEM of W–Mo thin films co-sputter-deposited with 1, 3, 5 and 7 180° ϕ rotations (corresponding to 2, 4, 6 and 8 alternations). The bar scale is the same for all pictures. For each structure and a single column, W and Mo metals are schematically represented in blue and red, respectively.

been performed (leading to 2, 4, 6 and 8 W/Mo alternations, respectively).

All top views (Fig. 2) show a pronounced elongation of the column cross-section in the direction perpendicular to W and Mo particle fluxes. This anisotropic microstructure is typically encountered in GLAD films produced with a single source and is mainly assigned to shadowing asymmetry intrinsic to the GLAD process (becoming especially significant at grazing angle $> 70^\circ$). While the ballistic shadowing mechanism acts following the particle flux direction, there is no mechanism preventing the transverse growth of the column cross-section. An elliptical shape is then produced with a fanning phenomenon of an individual column and thus chaining of neighbored columns.²⁵ Implementation of two facing sources with nearly balanced vapor fluxes emphasizes this fan-like columnar structure and so, this anisotropic morphology. Indeed simultaneous head-on fluxes of W and Mo atoms incoming from two opposite directions favor a growth competition between W and Mo columns. Increasing the number of sequential rotations (especially from 5 to 7) gives rise to smaller elliptical cross-sections and thinner spaces between columns. These reduced dimensions are mainly connected to the narrower columns as observed from the cross-section view of the eight alternations film (Fig. 2). A decrease of deposition time disturbs the column broadening effect observed in GLAD structures, where the column width gradually increases with film thickness. Each 180° ϕ rotation interrupts the regular growth of the columns and the classical power-law dependence of the column width versus film thickness becomes less relevant.²⁶

For the lowest numbers of ϕ rotations (1 and 3, i.e. 2 and 4 alternations, respectively), it is interesting to note a better-defined columnar structure with serrated column profiles. These dissymmetric profiles correspond to larger parts of W than Mo for a given column. It means that W flux prevails over that of Mo, which agrees with W-rich films (concentrations

from STEM-EDX are 68–77 and 23–32 at. % for W and Mo, respectively). It is also worth noting that a large part of the column apex is flat and tilted for sides facing the W target, which is particularly noticeable for 2 and 4 alternations and corresponds to the W material.

TEM observations performed on the 1 rotation W/Mo films clearly exhibit the checkerboard-like architecture produced by GLAD co-sputtering (Fig. 3).

The two-component columnar structure (Janus-like) is obtained from the first growing stage. The color-mixed map obtained from dark-field STEM-EDX shows W/Mo alternations with a majority of W (blue in Fig. 3(a)). This corroborates with the W-rich films obtained from the compositional analysis previously reported and the predominance of W during the columnar growth. The facet angle of the column apex related to the W material is again clearly visible and frank W/Mo interfaces are obtained in a column for each growing step and despite the ϕ rotation (dark-field STEM image in Fig. 3(b)). Assuming the complete miscibility of tungsten and molybdenum, one could expect a more mixed region at W/Mo interfaces. However, the growth front produced by GLAD co-sputtering strongly depends on the shadowing phenomenon and, thus on the geometry of the deposition system. Assuming the column width w (about 150 nm from Fig. 3) and deposition angle ($\alpha_W = \alpha_{Mo} = 80^\circ$), the calculated interface width is $\Delta = 26$ nm.²² This value is overestimated since sharper vertical interfaces are evidently observed in several W/Mo columns as shown from dark-field

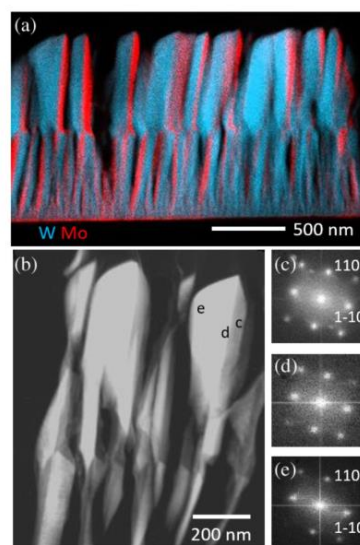


Fig. 3. TEM experiments performed on the 1 rotation W/Mo sample: (a) Color-mixed map extracted from dark-field STEM-EDX with W in blue and Mo in red, (b) dark-field STEM image with localization of (c), (d) and (e) corresponding FFT patterns. All patterns correspond to the $[001]$ body-centered cubic zone axis (α -phase of W and Mo) with the $\langle 110 \rangle$ growth direction.

STEM (Fig. 3(b)). In addition, the quality of W/Mo interfaces is connected to diffusion phenomena at grain boundary. Since grain boundary misorientations may occur between W and Mo metals, such misorientations significantly affect diffusivity of Mo in W (and reciprocally), and thus the sharpness of interfaces.²⁷

Fast-Fourier transform (FFT) patterns obtained from c, d and e zones of the column (Figs. 3(c)–3(e)) correspond to similar [001] bcc zone axes with a $\langle 110 \rangle$ growth direction. Since W and Mo both adopt the same bcc crystallographic structure with similar lattice constants (0.3165 nm and 0.3147 nm for W and Mo, respectively), patterns do not allow identifying each metal in columns. However, it is possible to discriminate between them with EDX points performed locally at the nanoscale. Thus, both W and Mo crystallized parts mainly exhibit the [001] orientation corresponding to the α phase with a $\langle 110 \rangle$ growth direction. Close to the substrate, the first growing stage exhibit a mixture of α - and β -W phases with grains of 5–10 nm. The [001] zone axis is mainly pointed out for the α -W phase (with a few cases of [111] zone axis), whereas for the β -W phase (A15 crystal structure) [001], [212] and [214] zone axes are also observed. As a result, the presence of a major amount of the α -W phase is noticed in GLAD co-deposited W/Mo films. The opposite result has been reported when W films are prepared by GLAD with a single W target.²⁸ With a single W target, the β -W phase formation can be promoted assuming that while one side of the columns receives W atoms from the target, the opposite one is exposed to residual background oxygen favoring the formation of this non-equilibrium phase. The GLAD co-sputtering process partly prevents the formation of the β -W phase due to the impingement of Mo atoms on the column side opposing the W target (residual oxygen still remains despite Mo flux and the low background pressure reached before starting deposition). So, except close to the substrate, all studied W and Mo parts are pointed out with bcc phase, and both with the same [001] zone axis and the $\langle 110 \rangle$ growth direction. However, these crystallized areas exhibit defects (dislocations, stacking faults).

The component separation is exposed better to the fore when the focus falls on the cross-section and top view of the column apex (Fig. 4).

The presence of angular facets is particularly marked in the W part of the tip. Despite inaccuracy associated with measuring the facet angle from a cross-section picture, the angle between W/Mo interface and W facet plane (θ_W in Fig. 4(b)) is $56 \pm 2^\circ$, whereas those between W/Mo interface and Mo facet plane (θ_{Mo} in Fig. 4(b)) is $34 \pm 2^\circ$. From FFT patterns, the W/Mo interface is made of (110) planes (dashed line in Fig. 4(a)). Knowing the angle between W/Mo interface and W facet plane ($\theta_W = 56 \pm 2^\circ$) and assuming the denser atomic planes, the angular facet of W part observed on the column

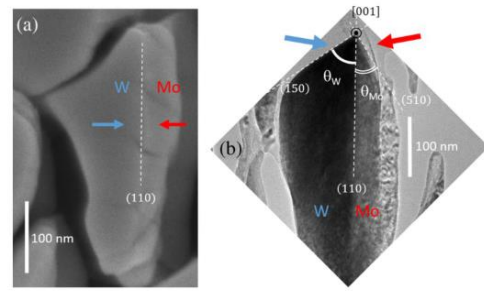


Fig. 4. (a) Top view by SEM and (b) cross-section observation by TEM of a W-Mo column apex.

apex corresponds to (-150) planes. Similarly, the smaller faceted Mo part matches with (510) planes (Fig. 4(b)). Summing θ_W and θ_{Mo} leads to a right angle, which agrees with (510) being perpendicular to (-150) . These three lattice planes ((110), (510) and (-150)) have the [001] common zone axis. The latter correlates with a growth boundary between W and Mo perpendicular to the particle fluxes, as shown in Fig. 4(a). The large faceted W part of the column apex appears dense and smooth, whereas cracks and defects are produced in the narrow Mo part. Since W flux prevails (W heavier than Mo), and based on that no mechanism restrains the transverse growth of the column cross-section, W atoms impinge on a flat and dense tip of columns favoring a fan-like surface morphology due to the shadowing effect. Mo atoms depositing on the opposite side of the columns are thus influenced by the fanning and dense structure of W leading to the same bcc crystal structure and the same $\langle 110 \rangle$ growth direction.

4. Conclusion

W/Mo vertical columns exhibiting a checkerboard-like structure are prepared by dual-source GLAD co-deposition. W and Mo targets are sputtered with the same tilt angle $\alpha_W = \alpha_{Mo} = 80^\circ$ while the azimuthal angle ϕ of the substrate is periodically changed following sequential 180° ϕ rotations. This well-controlled procedure leads to clear and organized W/Mo alternations with frank interfaces in vertically grown columns. Predominance of the W flux gives rise to asymmetric column profiles. An anisotropic morphology of the column cross-section is also produced like in GLAD films prepared with a single source. Fanning and chaining phenomena of the cross-sections in the direction perpendicular to the particle fluxes are similarly obtained. However, the two-component characteristic stretches out of the column axis and the column apex displays a sharpened tip with a large and smooth W faceted zone (facing W target) adjoined with a cracked and defective Mo part (facing Mo target). Both metallic parts correspond to the growth of well-defined crystallographic planes of W and Mo.

These results prove that the GLAD co-sputtering process provides an innovative tool to create original nanostructured systems made of two miscible components prepared on silicon substrates. They also demonstrate that the implementation of two separate sputtering sources can be managed to go well beyond the classical single-component GLAD process. This co-deposition approach extends the range of achievable nanostructures based-on Janus-like architecture and can be broadened to ceramics and semiconductors for applications involving thin film engineering.

Acknowledgment

This work has been supported by the Region Bourgogne Franche-Comté and by EIPHI Graduate School (Contract ‘ANR-17-EURE-0002’).

References

1. E. Armstrong *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 27006 (2015).
2. Y. Gong *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 125 (2013).
3. K. Gregorczyk and M. Knez, *Prog. Mater. Sci.* **75**, 1 (2016).
4. Y. P. Zhao *et al.*, *Proc. SPIE* **5219**, 59 (2003).
5. S. H. Chen *et al.*, *Optic Exp.* **17**, 24153 (2009).
6. C. V. Ramana *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.* **3**, 3264 (2020).
7. I. Shteplyuk *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.* **4**, 1282 (2021).
8. K. Jefimovs *et al.*, *Microelectron. Eng.* **78–79**, 448 (2005).
9. D. Kusters *et al.*, *ACS Photon.* **4**, 1858 (2017).
10. J. Yan *et al.*, *Nature* **491**, 578 (2012).
11. G. Renaud *et al.*, *Science* **300**, 1416 (2003).
12. Q. F. Guan *et al.*, *ACS Mater. Lett.* **3**, 243 (2021).
13. K. Robbie and M. J. Brett, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 1460 (1997).
14. A. Barranco *et al.*, *Progr. Mater. Sci.* **76**, 59 (2016).
15. M. M. Hawkeye *et al.*, *Glancing Angle Deposition of Thin Films: Engineering the Nanoscale* (Wiley, Chichester, 2014).
16. M. T. Taschuk *et al.*, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, ed. P. M. Martin (Elsevier, 2010), pp. 621–678.
17. S. V. Kesapragada *et al.*, *Nano Lett.* **6**, 854 (2006).
18. H. Boukhalfa *et al.*, *Vacuum* **204**, 111347 (2022).
19. H. G. Moon *et al.*, *Sci. Rep.* **2**, 588 (2012).
20. Y. Lui *et al.*, *Nat. Comm.* **6**, 7043 (2015).
21. C. M. Zhou *et al.*, *Thin Solid Films* **517**, 124 (2008).
22. C. M. Zhou *et al.*, *Small* **4**, 1351 (2008).
23. A. Mardare *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **499**, 143943 (2020).
24. R. El Beainou *et al.*, *Mater. Today Commun.* **27**, 102331 (2021).
25. R. El Beainou *et al.*, *Mater. Lett.* **264**, 127381 (2020).
26. T. Karabacak *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.* **A22**, 1778 (2004).
27. Y. Hao *et al.*, *J. Alloy. Compd.* **819**, 152975 (2020).
28. R. Krishnan *et al.*, *Nanotechnology* **20**, 465609 (2009).

Conclusion et perspectives

Cette thèse a eu pour but d'étudier les différentes propriétés structurales et électriques de films minces bicomposés à base de tungstène, produits par pulvérisation cathodique DC magnétron en mode co-GLAD (GLancing Angle Deposition). Différentes compositions de films minces sont obtenues à partir des métaux W, Ag et Mo, les trois systèmes étudiés étant W-Ag, W-Mo et W-W. La synthèse de ces films présente des points communs tels que des angles d'incidence égaux (80°), des distances entre cibles et substrat imposées (65 mm pour la première cible et 95 mm pour la seconde) et une intensité de courant de la première cible (W) fixe (140 mA). En revanche, l'intensité de courant de la seconde cible (W, Ag ou Mo) est variable.

Les différentes propriétés des films élaborés en co-GLAD sont investiguées grâce à plusieurs techniques de caractérisation comme la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique en transmission, la résistivité et l'anisotropie électrique étant déterminées par la méthode de van der Pauw. Les résultats de cette thèse peuvent être décomposés en quatre parties qui chacune s'intéresse à étudier l'effet d'un paramètre bien particulier (pression, épaisseur, etc.) sur les systèmes choisis. Chaque partie est systématiquement complétée par l'étude de l'influence de la variation du courant de la seconde cible sur les différentes propriétés structurales et électriques. Cette variation du courant augmente nécessairement le flux des particules, ce qui induit une augmentation de la concentration atomique du second élément dans le film.

Tout d'abord, l'effet de la pression de travail sur les différentes propriétés des films W-Mo et W-W a été étudié. Pour cela, le degré de thermalisation a été calculé pour chaque élément en fonction de la pression. Les calculs obtenus indiquent que le dépôt correspond à un régime balistique quand il est effectué à basse pression (0,33 Pa) et à un régime thermalisé quand il est effectué à pression plus élevée (1,5 Pa). Le régime balistique est défini par des particules énergétiques et directionnelles tandis que le régime thermalisé est défini par des particules de plus faible énergie soumises à des mouvements aléatoires. La pression de travail apparaît comme étant un paramètre critique de l'élaboration, la prise en compte des régimes balistique ou thermalisé permettant de mieux comprendre les propriétés des films obtenus. La morphologie des films W-W et W-Mo diffère fortement avec une structure colonnaire bien définie pour le régime balistique (0,33 Pa) et une structure en forme de chou-fleur pour le régime thermalisé (1,5 Pa). Ces colonnes présentent des angles d'inclinaison β qu'il est possible de contrôler en ajustant le courant de la seconde cible. Cet ajustement de l'angle β est particulièrement pertinent pour le régime balistique (0,33 Pa). La plus faible énergie des particules dans le cadre du régime thermalisé explique la mauvaise cristallisation des films produits à haute pression. En revanche, à basse pression, les particules plus énergétiques facilitent la cristallisation des films. Passés les premiers instants de croissance, une structure monocristalline tend à apparaître avec une direction de croissance préférentielle. Enfin, les propriétés de résistivité électrique sont aussi affectées par la variation de pression. En particulier, l'anisotropie électrique présente une évolution linéaire croissante en fonction du courant (régime balistique) ou une stabilité des valeurs (régime thermalisé). Ces réponses électriques peuvent être liées à la morphologie des films et à leurs structures cristallographiques.

Ensuite, la problématique de l'obtention de la structure Janus s'est posée. Les résultats précédents ayant montré l'influence de la pression, les dépôts ont été privilégiés à basse pression afin de faciliter son obtention. Le choix s'est porté sur deux matériaux différents (Ag et Mo) selon leur caractère immiscible ou non avec le tungstène. Si des structures colonnaires plus ou moins inclinées et poreuses sont obtenues pour les deux systèmes, la structure Janus souhaitée n'est réalisée que pour les films W-Mo malgré la miscibilité de ces deux composés. Les films W-Ag sont composés de colonnes de tungstène décorées de grains d'argent. Ces résultats indiquent que le facteur d'immiscibilité n'est pas un facteur essentiel lors du choix des éléments pour la construction de la structure Janus avec la technique co-GLAD. Il faut aussi noter que les comportements structuraux et électriques de ces films diffèrent fortement avec la variation du courant de la seconde cible. Ainsi, contrairement aux résultats obtenus pour les films W-W et W-Mo pour lesquels un redressement des colonnes est observé en fonction du courant de la seconde cible, l'inclinaison des colonnes des films W-Ag reste fortement marquée en direction de la cible de tungstène, allant jusqu'à s'accroître. L'évolution de la structure cristallographique diffère aussi avec une augmentation de l'intensité du pic (200) de la phase β pour les films W-Mo élaborés à 300 nm alors qu'une transition de la phase β vers la phase α pour les films W-Ag est observée, cette même transition n'étant reportée que pour les films W-Mo d'épaisseur plus importante (1 μm). Enfin, la résistivité électrique des deux systèmes présente une évolution inverse avec le courant appliqué sur la seconde cible. Cette évolution inverse est reliée à la différence de conductivité de l'argent et du β -W par rapport à α -W.

Enfin, une nouvelle architecture des films W-Mo a été produite après application d'une ou plusieurs rotations du substrat d'un angle $\phi = 180^\circ$. La variation de ce paramètre permet d'obtenir une structure en damier, la structure Janus déjà présente dans les films sans rotation étant conservée.

A l'issue de cette thèse, d'autres études pourraient être réalisées notamment sur le système particulièrement intéressant des films W-Mo. Il pourrait être judicieux de modifier la façon d'appliquer le courant sur chaque cible. Contrairement à ce qui a été effectué durant cette thèse, un courant fixe serait alors imposé sur la cible Mo avec une variation du courant appliqué sur la cible W. Il pourrait aussi être intéressant de déterminer plus précisément l'influence de la distance entre cible et substrat en échangeant les deux cibles (cible 1 = Mo et cible 2 = W). De plus, mettant à profit les résultats obtenus pour les deux régimes (ballistique et thermalisé) des films W-Mo, d'autres séries de films pourraient être élaborées avec la même évolution du courant mais avec des valeurs de pressions intermédiaires. Ceci pourrait permettre de comprendre le rôle joué par la pression sur l'apparition ou non de la structure Janus.

D'autre part, une étude d'autres systèmes de films minces produits par co-GLAD peut être envisagée. Il serait par exemple intéressant de rééditer certaines études réalisées à base de W en substituant ce dernier par le tantale (Ta). En effet, cet élément présente des caractéristiques similaires à celles du tungstène. Ceci permettrait de vérifier si le caractère d'immiscibilité conduit aux mêmes conclusions ou non. D'autres éléments pourraient être combinés avec le tungstène ou non afin de former des films tels que W-Ti ou Mo-Ti à cause de l'aspect colonnaire qui caractérise le titane déposé par GLAD. La diversité de combinaison des éléments peut permettre de mieux comprendre le mécanisme de déposition co-GLAD et de mieux contrôler

la structure de ces films minces obtenus par cette technique. La construction d'une structure Janus déjà obtenue pour les films W-Mo doit encore être optimisée. Son obtention nécessite la prise en compte de plusieurs paramètres autres que la miscibilité. Ces autres facteurs peuvent être la diffusion des particules, la morphologie de chaque élément déposé seul (structure colonnaire). En outre, le rendement de pulvérisation peut aussi être un facteur important dans l'obtention de la structure Janus. Un choix de deux éléments avec des rendements de pulvérisation voisins peut permettre une croissance simultanée des deux éléments. Ceci peut favoriser l'obtention de la structure Janus.

Enfin, différents types d'architectures sont devenus accessibles grâce aux multiples degrés de liberté de la technique co-GLAD. Ceci peut donner naissance à de nouvelles propriétés étendues, ces films minces nanostructurés devenant de potentiels candidats pour diverses applications. Par exemple, des tests de capteurs de gaz sont envisagés à cause de la sensibilité de ces films une fois oxydés.

Titre : Pulvérisation co-GLAD de films minces métalliques nano-structurés à base tungstène

Mots clés : co-GLAD, pulvérisation cathodique, films minces, mesures électriques, structure Janus.

Résumé : Une étude structurale et électrique de films minces métalliques à base tungstène et préparés par co-pulvérisation GLAD est l'objet de cette thèse. Pour cela, trois systèmes différents (W-W, W-Ag et W-Mo) ont été élaborés en utilisant deux cibles métalliques opposées (angle d'inclinaison $\alpha = 80^\circ$ avec le substrat). Outre le choix du second élément métallique, différents paramètres entrant en jeu dans la croissance de ces films minces ont subi une variation (pression de travail, épaisseur et courant de la seconde cible) afin de comprendre leur influence sur les comportements structuraux et électriques de ces films. Les trois systèmes présentent une structure colonnaire et poreuse. La morphologie de ces films (en particulier l'inclinaison des colonnes) et leur

structure cristallographique dépendent fortement des paramètres expérimentaux ainsi que de la nature du second élément associé au W. L'évolution structurale et cristallographique de ces films influence leurs propriétés électriques. Des calculs du degré de thermalisation effectués pour W et Mo ont permis de vérifier que les valeurs de pression choisies correspondent à des régimes balistique ou thermalisé et de mieux comprendre les différentes propriétés structurales et électriques obtenues pour chaque régime. Enfin, une structure Janus (colonnaire ou en damier) a été produite dans le cas du système W-Mo et pas pour W-Ag indiquant que le caractère immiscible entre les deux métaux n'est pas indispensable.

Title: Co-GLAD sputtering of tungsten-based nanostructured metallic thin films

Keywords: Co-GLAD, sputtering, thin films, electrical response, Janus structure.

Abstract: A structural and electrical study of tungsten-based metal thin films prepared by co-sputtering GLAD is the subject of this thesis. For this purpose, three different systems (W-W, W-Ag and W-Mo) have been developed using two opposite metallic targets (tilt angle $\alpha = 80^\circ$ with the substrate). In addition to the choice of the second metallic element, different parameters involved in the growth of these films have undergone a variation (working pressure, thickness and second target current) to understand their influence on structural and electrical behaviors of these films. All three systems present a columnar and porous structure. The morphology of these films (especially the inclination of the columns) and

their crystallographic structure strongly depend on the experimental parameters as well as on the nature of the second element associated with W. The structural and crystallographic evolution of these films influences their electrical properties. Calculations of the thermalization degree carried out for W and Mo have allowed to verify that the selected pressure values correspond to ballistic or thermalized regimes and to better understand the different structural and electrical properties obtained for each regime. Finally, a Janus structure (columnar or checkerboard) has been produced for the W-Mo system and not for W-Ag indicating that the immiscibility between the two metals is not essential.