

KRATKA PREDSTAVITEV RAZISKOVALNE POTI PROF. DR. ANTONA ZALARJA

Ob smrti prof. Zalarja je prav, da se sprehodimo po njegovi raziskovalni poti. Na njej sem ga spremljal zadnjih dvajset let, zato bom predstavil njegovo delo iz tega obdobja. Seveda tudi ta predstavitev ne bo popolna – poudarek bo na tistih raziskavah, pri katerih sem tudi sam sodeloval.

Prof. Zalar se je zaposlil na takratnem Inštitutu za elektroniko in vakuumsko tehniko (IEVT) daljnjega leta 1969. Odločilno v znanstveni karieri prof. Zalarja je bilo leto 1977. Tega leta so na IEVT postavili spektrometer Augerjevih elektronov (AES) in naredili prve preiskave površin trdnih snovi. Pobudnik in organizator tega nakupa je bil dr. Evgen Kansky, ki je bil na IEVT vodja Oddelka za tehnologijo vakuumskih materialov in tankih plasti.

Prof. Zalar se je za delo na področju AES-analize površin usposobil že nekaj let pred tem, in sicer na Max-Planck-Institut für Metallforschung (MPI) v Stuttgartu. Njegov prvi obisk na tem inštitutu, v laboratoriju prof. Hofmanna, sega v leto 1973. V tujini pridobljeno znanje mu je omogočilo, da je naredil prve uspešne AES-analize na novem spektrometru takoj po njegovi postavitvi. Že v tistem času se je specializiral za profilno analizo tankih plasti in kasneje na tem področju v svetovnem merilu dosegel zavidljive uspehe. S takšno analizo dobimo podatke o višini vrhov posameznih elementov v spektrih Augerjevih elektronov v odvisnosti od časa ionskega jedkanja površine vzorca, to je procesa, pri katerem s površine kontrolirano odstranjujemo plast za plastjo. Na ta način dobimo porazdelitev koncentracije elementov v odvisnosti od globine (debeline) analizirane plasti. Zato je potrebna pretvorba izmerjenih podatkov z uporabo

standardov. Za ugotovitev dejanskega koncentracijskega profila je treba upoštevati več fizikalnih vplivov, ki povzročijo njegovo popačenje. Globinski profil se popači zaradi spremembe topografije in spremembe analizirane površine, ki jo povzroči ionsko jedkanje. Na popačenje globinskega profila vpliva tudi izstopna globina Augerjevih elektronov, povratno sipanje primarnih elektronov in ionsko mešanje. Vsi naštetih vplivi povzročijo navidezno razširitev merjenega profila, ki se kaže v razširjenih faznih mejah večplastnih struktur. Merilo za natančnost izmerjenega koncentracijskega profila je globinska ločljivost. Manjša kot je, bolj kvalitetne rezultate dobimo. Globinsko ločljivost profilnih diagramov lahko znatno izboljšamo z optimalno izbiro analiznih parametrov. Na področju profilne analize se je prof. Zalar najprej osredinil na to, kako na globinsko ločljivost vpliva hrapavost površine. O teh raziskavah je poročal v članku *"Depth resolution and surface roughness effects in sputter profiling of NiCr multilayer sandwich samples using Auger electron spectroscopy"*, ki je bil objavljen leta 1977 v reviji *Thin Solid Films*. V znanstveni literaturi je bil citiran 83-krat.

Te raziskave so bile osnova za eno njegovih najpomembnejših izboljšav na tem področju. Ugotovil je, da se globinska ločljivost bistveno izboljša, če se vzorec med meritvijo vrti. V tem primeru ionski curek, ki pada poševno, na vzorec "spolira" površino



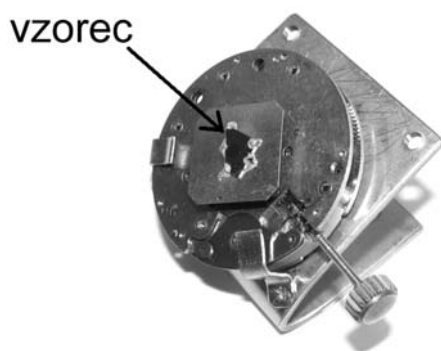
Prof. Zalar s sodelavci IEVT-ja na novoletnem praznovanju leta 1978 (z leve proti desni so: Anton Zalar, Stane Šurk, Jože Gasperič, Ruža Bolte in Franc Brečelj)



Prof. Anton Zalar (desno) in njegov gost, prof. José L. De Segovia (levo), ki je leta 1991 v funkciji predsednika Mednarodne zveze za vakuumsko znanost, tehniko in uporabe (IUVSTA) obiskal Slovenijo

IZBOLJŠAVA GLOBINSKE LOČLJIVOSTI PRI PROFILNI ANALIZI Z AES

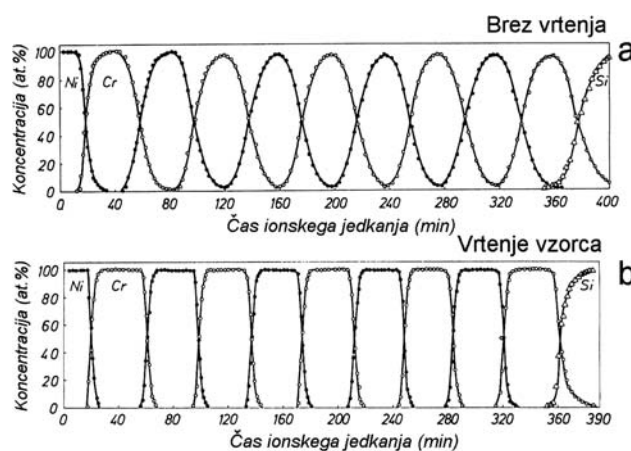
Prof. Zalar je velik del svoje znanstvene aktivnosti posvetil izboljšanju globinske ločljivosti pri profilni analizi z AES, XPS in SIMS. Profilna analiza je metoda, pri kateri analiziramo porazdelitev elementov od površine proti notranjosti materiala v zelo tankih plasteh in večplastnih strukturah. To izvedemo tako, da z ionskim jedkanjem kontrolirano odstranjujemo tanke plasti s površine vzorca. Zaradi interakcije ionskega curka z gladko površino vzorca, ki pa ima lahko nehomogeno sestavo in strukturo ter vgrajene linijske in točkovne napake, se med ionskim jedkanjem poveča hrapavost površine in spremeni kotna porazdelitev mikroploskev. Da bi zmanjšal nastanek hrapavosti, je prof. Zalar leta 1984 uvedel rotacijo vzorca. Zaradi ionskega obstreljevanja površine pri različnih kotih med vrtenjem



Slika 1: Urni mehanizem, ki ga je prof. Zalar leta 1984 prvič uporabil v spektrometru Augerjevih elektronov na IEVT, da je dosegel vrtenje vzorca med profilno analizo in pri tem opazil veliko izboljšanje globinske ločljivosti. To odkritje je bistveno spremenilo nadaljnjo uporabo metode profilne analize. Kasneje je bil urni mehanizem nadomeščen s profesionalnim mehanizmom za rotacijo vzorca, metoda pa je bila zaščitena pod imenom "Zalar rotation". Prof. Zalar je opisal razvoj te metode v članku Trideset let spektroskopije Augerjevih elektronov v Sloveniji, Vakuumist, letnik 27, št. 1–2, str. 4–13.

enakomerno in iz vseh strani. O tem kako lahko z rotacijo vzorca izboljšamo globinsko ločljivost, je poročal v članku z naslovom: *"Improved depth resolution by sample rotation during Auger electron spectroscopy depth profiling"*, ki je bil objavljen v reviji Thin Solid Films leta 1985. Ta članek je bil doslej citiran 168-krat.

Postopek profilne analize med vrtenjem vzorca je prof. Zalar skupaj s sodelavcem Bogdanom Podgornikom patentno zaščitil. Ameriško podjetje Physical Electronics Ind., ki je vodilni proizvajalec naprav za površinsko analizo, je odkupilo ekskluzivno pravico za uporabo nove analizne tehnike in jo zaščitilo na ameriškem področju z oznako "Zalar™ Rotation".



Slika 2: Profilna AES-diagrama večplastne strukture Ni/Cr, ki ju je prof. Zalar posnel leta 1984 in ki kažeta razliko med profilno analizo vzorca brez vrtenja (a) in z vrtenjem (b). Izmerjene notranje fazne meje so na profilnem diagramu v primeru stacionarnega vzorca bistveno širše (a) kot v primeru, če se vzorec vrte (b). Ti rezultati so bili objavljeni v zelo odmevnem članku *"Improved depth resolution by sample rotation during Auger electron spectroscopy depth profiling"*, ki je bil objavljen v reviji Thin Solid Films leta 1985, št. 124, str. 223–230.

vzorca se prepreči nastanek hrapavosti in se zmanjša kotna odvisnost koeficienta razprševanja, kar izboljša globinsko ločljivost. Izboljšava globinske ločljivosti se kaže v ostrih faznih mejah pri analizi tankih večplastnih struktur, kar nadalje omogoča študij pojavov na notranjih faznih mejah, kot so kemijske reakcije, transportni mehanizmi, nastanek novih faz itd. Ti pojavi so zelo pomembni na področju mikroelektronike, pri tehnologiji priprav zaščitnih prevlek in drugih tankoplastnih struktur.

doc. dr. Janez Kovač
Institut "Jožef Stefan"

AES-analizo. Pri teh meritvah pa so za kalibracijo hitrosti jedkanja z ionsko puško in za študij osnovnih procesov, ki potekajo med profilno analizo, potrebovali tanke plasti niklja in kroma z znano debelino. Za te potrebe so si konec sedemdesetih let z naprevanjem naredili prve večplastne strukture na osnovi Ni in Cr. Ugotovili so, da so notranje fazne meje Ni/Cr in Cr/Ni v večplastni strukturi termično stabilne in da se koeficienta ionskega jedkanja obeh kovin bistveno ne razlikujeta. Ugotovili so tudi, da so fazne meje v večplastni strukturi Ni/Cr najbolj ostre, če so nanosene z naprševanjem pri nizki temperaturi.

Prve takšne večplastne strukture so bile narejene v Odseku za tanke plasti in površine na Institutu "Jožef Stefan". Naredil jih je prof. Boris Navinšek skupaj z Anonom Žabkarjem, univ. dipl. inž. Profilne AES-analize takšne strukture so med strokovnjaki v svetu vzbudile precej pozornosti. Kasneje je dr. Joseph Fine iz National Bureau of Standards (NBS), Washington, za standardni referenčni material izbral prav večplastno strukturo Ni/Cr (SRM 2135). Standarde smo naredili v Odseku za tanke plasti in površine na Institutu "Jožef Stefan". Kasneje je večplastno strukturo Ni/Cr privzela kot standardni referenčni material tudi Mednarodna organizacija za standardizacijo (ISO). Danes ga proizvajajo v ameriškem podjetju Geller Micro Analytical.

S področja standardnih referenčnih materialov moram omeniti še en njegov uspeh. Z ameriškimi podjetjem Physical Electronics Ind. se je dogovoril, da za njihovo interno uporabo izdelamo in karakteriziramo standard v obliki večplastne strukture Ni/Cr/Cr₂O₃/Ni/Cr na poliranih silicijevih rezinah. Ta večplastna struktura, ki smo jo naredili v Odseku za tanke



Prof. Zalar (prvi z desne), prof. Monika Jenko (v sredini) in mag. Andrej Pregelj (prvi z leve) na sestanku Mednarodne zveze za vakuumsko znanost, tehniko in uporabo (IVUSTA) leta 1992 v Haagu. Na tem sestanku je bilo Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije sprejeto v mednarodno zvezo IVUSTA.

plasti in površine, se v omenjenem podjetju še danes uporablja kot interni standard.

Leta 1992 je prof. Zalar organiziral medlaboratorijsko primerjavo rezultatov merjenja globinske ločljivosti pri profilni analizi AES, XPS in SIMS. Večplastne strukture na osnovi Ni/Cr, ki smo jih naredili v našem laboratoriju, so analizirali na Max-Planck-Institutu für Metallforschung (Stuttgart, Nemčija), Department des Materiaux (Lausanne, Švica), Chemical Physics Department, Hughes Research Labs (Malibu, ZDA) in na Inštitutu za elektroniko in vakuumsko tehniko v Ljubljani. Prof. Zalarja lahko torej upravičeno štejemo za pionirja tudi na področju standardizacije metod profilne analize.

V znanstvenih publikacijah na temo profilne analize večplastnih struktur je obravnaval različne probleme, ki vplivajo na njeno natančnost oz. zanesljivost. Tako je npr. skupaj s sodelavci ugotovil, da je globinska ločljivost večja, če je pri analizi vzorcev Ni/Cr namesto ionov Ar⁺ uporabil ione Xe⁺. Pojav so razložili z manjšo debelino plasti mešanja atomov in manjšo hrapavostjo zaradi ionskega jedkanja. Ugotovili so tudi, da je za natančno analizo potrebna dobra električna prevodnost vzorca. Njihova naslednja ugotovitev je bila, da se natančnost profilne analize izboljša, če se vzorec intenzivno hladi. Tako se zmanjšajo difuzijski procesi na analiziranem mestu, ki ju povzročita elektronski in ionski curek. Njihove sistematične raziskave so tudi pokazale, da je pri majhnih vpadnih kotih ionov priporočljivo uporabljati ionske curke z nižjo energijo, od 0,5 keV do 1,0 keV. Pri večjih vpadnih kotih ionov (poševni vpad ionov pri kotih nad 60°) pa se zmanjša vpliv ionskega curka na topografijo površine vzorca, obenem se zmanjša tudi debelina plasti, ki nastane z mešanjem atomov v smeri, pravokotni na površino vzorca. Energija ionov je zato lahko višja, npr. od 5 keV do 10 keV, ker s tem povečamo hitrost ionskega jedkanja, ki je med obstreljevanjem vzorcev z nizkoenergijskimi ioni pri



Prof. Anton Zalar (sedi v sredini) skupaj s sodelavci Inštituta za tehnologijo površin in optoelektroniko – posnetek je iz leta 1995



Prof. Anton Zalar (prvi z desne) in člani njegove programske skupine "Tankoplastne tehnologije in plazemsko inženirstvo površin" na podelitvi priznanja najboljšim programskim skupinam v letu 2006, ki jih je podelila Agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije

velikih vpadnih kotih razmeroma majhna. Optimalne parametre za globinsko profilno analizo pa je treba ugotoviti za vsak material posebej. Zanimiva je bila tudi ugotovitev, da je za hrapave vzorce smiselno izbrati vpadni kot ionov blizu 0° , ker je s tem zmanjšana možnost senčenja posameznih mikroploskev proti ionskemu curku, zaradi česar se take mikroploskve med profilno analizo ne jedkajo, kar močno poslabša globinsko ločljivost. Skupaj s sodelavci je preučeval tudi pojav brazdenja (*ripping*) površine med globinsko profilno analizo. Ugotovili so, da se v ogljikovi plasti med ionskim jedkanjem pojavijo brazde z modulacijsko periodo 20–30 nm in amplitudo nekaj nanometrov. Opazili so jih le, če se vzorec med analizo ni vrtel in če je bil vpadni kot ionov večji od 49° . Če pa so vzorec med analizo vrteli, brazdenja niso opazili.

Tehniko profilne analize je prof. Zalar skupaj s sodelavci uspešno uporabil tudi za študij termične in strukturne stabilnosti večplastnih struktur med toplotno obdelavo in ionskim obstreljevanjem. Zanimalo ga je, katere spojine nastajajo pri izbrani temperaturi pregrevanja oz. hitrosti segrevanja, kakšna je kinetika nastajanja različnih spojin, kateri atomski transportni mehanizmi so operativni med nastajanjem spojin, kako hitro difundirajo različni atomi in kakšno je zaporedje nastajanja posameznih faz. Vse te informacije smo dobili iz profilnih diagramov AES, XPS, RBS, SIMS, rentgenskih uklonskih meritev, meritev z diferencialno vrstično kalorimetrijo (DSC) in s posnetkov na prerezih tankoplastnih struktur s presevnim elektronskim mikroskopom. Tako smo sistematično analizirali nastajanje kovinskih silicidov v naslednjih strukturah: $\langle \text{Si} \rangle\text{-Ni/Si}$, $\langle \text{Si} \rangle\text{-Cr/Si}$, $\langle \text{Si} \rangle\text{-Ti/Si}$, $\langle \text{Si} \rangle\text{-Nb/Si}$, $\langle \text{Si} \rangle\text{-Ta/Si}$, $\langle \text{Si} \rangle\text{-W/Si}$, $\langle \text{Si} \rangle\text{-Co/Si}$, $\langle \text{Si} \rangle\text{-Al/Si}$. Podlaga je bila silicijeva rezina, kovinsko



Prof. Zalar v družbi s stanovskimi kolegi na znanstvenem sestanku slovensko-hrvaških vakuumistov na Brdu pri Kranju leta 2001. Z leve proti desni: Borut Praček, univ. dipl. inž., dr. Jože Gasperič, prof. Vida Žigman, prof. Anton Zalar, dr. Peter Panjan in dr. Bojan Jenko.

plast in plast amorfne silicija pa smo pripravili z naprševanjem pri temperaturi podlag okrog 100°C . Na takšni strukturi smo lahko hkrati primerjali kinetiko nastajanja kovinskih silicidov na meji silicijev monokristal/kovina in na meji kovina/amorfni silicij. Predmet raziskav je bil tudi študij kinetike nastajanja nikljevih aluminidov in karbidov volframa in tantalata.

Za različne preiskave sem za prof. Zalarja v zadnjih dvajsetih letih izdelal več sto najrazličnejših tankoplastnih struktur. To so bile dvo- ali večplastne strukture tipa kovina/kovina, kovina/oksid in kovina/polprevodnik. Najino strokovno sodelovanje je bilo



Prof. Zalar v družbi z dr. Seibtom, s katerim sta odlično sodelovala in bila dobra prijatelja. Posnetek je iz leta 1990.

izjemno plodno. Skupaj sva v zadnjih dvajsetih letih objavila kar 54 znanstvenih publikacij v uglednih mednarodnih revijah: 19 publikacij v reviji Vacuum, 15 v Thin Solid Films, 7 v Surface and Interface Analysis, 3 v Journal of Applied Physics, 2 v Surface and Coatings Technology in 2 v reviji Journal of Vacuum Science and Technology A. Večina raziskav v teh znanstvenih publikacijah (33) je bila narejena v sodelovanju z uglednimi znanstveniki iz celega sveta. Sodelovanje z njimi je vzpostavil prof. Zalar. Njegovo najbolj intenzivno in uspešno sodelovanje je bilo s skupino prof. Siegfrieda Hofmanna (Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart). Več desetletij je sodeloval tudi s profesorji Petrom Barno, Arpadom Barno in Miklósem Menyhárdom iz Research Institute for Technical Physics and Materials Science, Budimpešta. V devetdesetih letih je sodeloval z dr. Wolfgangom Seibtom iz Kernforschungszentruma Karlsruhe, Institut für Technische Physik. Uspešno je bilo tudi njegovo sodelovanje z dr. Pavlom Lejčkom (Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic). V zadnjih letih je zelo uspešno sodeloval tudi s prof. J. Y. Wangom (Max-Planck Institut für Metallforschung, Stuttgart). Sam je kot gostujoči znanstvenik v tujini preživel skupaj več kot tri leta in pol. Čeprav je prof. Zalar deloval v okolju in razmerah, ki so bile precej slabše od tistih, ki so jih imeli njegovi kolegi v razvitih zahodnih državah, se mu je z vztrajnim in sistematičnim raziskovalnim delom na področju profilne AES-analize uspelo prebiti v sam svetovni vrh. Uspelo mu je, da je enakovredno sodeloval z vodilnimi strokovnjaki na svojem področju.

S prof. Zalarjem sem začel sodelovati, ko je bil zaposlen še na IEVT. Po razpadu tega inštituta je skupaj s sodelavci ustanovil Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko (ITPO), kjer je bil direktor. Z ustanovitvijo tega inštituta mu je uspelo združiti in ohraniti večino perspektivnega raziskovalnega potenciala bivšega IEVT-ja, ki bi se sicer porazgubil, del stroke pa bi tako propadel. V času obstoja ITPO-ja sem bil član strokovnega sveta tega inštituta. Tako sem lahko od blizu opazoval, s kakšno vnemo in energijo se je v izjemno težkih razmerah boril za obstoj tega inštituta. Stresno življenje, ki mu je bil leta izpostavljen, je zagotovo vplivalo na njegovo zdravje. Kot mi je kasneje povedal, so se prvi znaki njegove boleznij pojavili že v tistem času. Ko se je ta inštitut leta 2003 kot samostojni odsek priključil Institutu "Jožef Stefan", smo skupaj sestavili programsko sku-

pino z imenom "Tankoplastne strukture in plazemsko inženirstvo površin". Delo naše programske skupine, ki jo je v letih 2003–2008 vodil prof. Zalar, je bilo izjemno uspešno. Dokaz je priznanje, ki nam ga je leta 2006 podelila Agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije. Tisto leto smo bil proglašeni za eno od najboljših raziskovalnih skupin na področju tehniških ved.

Lastnosti, ki so krasile prof. Zalarja kot raziskovalca, so bile odgovornost, natančnost, zanesljivost, korektnost in delavnost. Vse kar je obljubil, je vedno naredil v dogovorjenem roku in nikoli ni dal iz rok nobene meritve ali zapisa, ki ga ni natančno pregledal in prediskutiral. Na znanstvenih in strokovnih konferencah je prisostvoval večini predavanj in vedno je veliko spraševal. Lahko bi rekli, da ni bil nikoli polovičarski človek – človek, ki bi šel pri svojem delu po liniji najmanjšega odpora. Tudi ko je že bil hudo bolan, ni popustil. Obveznosti, ki jih je imel kot vodja odseka, kot redni profesor in kot mentor, je z vso vestnostjo opravljal, vse dokler ga ni bolezen prikovala na posteljo. Zelo odgovoren in vesten odnos je imel tudi do Društva za vakuumsko tehniko Slovenije, zveze jugoslovanskih vakuumskih društev JUVAK in mednarodne vakuumске organizacije IVUSTA. V vseh treh organizacijah je imel pomembne funkcije. Na pobudo teh združenj je prevzel organizacijo več mednarodnih konferenc. Sledi njegovega dela najdemo predvsem na vakuumskih konferencah (svetovnih, evropskih, JVC, jugoslovanskih, slovensko-hrvaških) in na evropskih konferencah o uporabni analizi površin in faznih mej ter v programskih odborih teh konferenc. V mednarodni organizaciji za standardizacijo (ISO/TC 201) je zastopal slovenski Urad za standardizacijo in meroslovje. Veliko energije je posvetil tudi našemu časopisu Vakuunist, kjer je bil vsa leta, odkar izhaja, član uredniškega odbora. V Vakuunistu je objavil tudi več prispevkov.

Tisto, kar sem pri Tonetu kot človeku najbolj občudoval, je bila njegova preprostost. Nikoli ni deloval vzvišeno in rad se je pogovarjal z vsemi iz svojega delovnega okolja, ne glede na to, ali so bili vratarji, pomožni delavci, profesorji, direktorji ali snažilke. Bil pa je tudi izjemno družaben človek. Priložnosti za druženja so bile domače in tuje konference, pa tudi redna srečanja uredniškega odbora Vakuumista. Kjer je bil Tone, tam je bilo veliko smeha in veselja, zato smo bili radi v njegovi družbi.

dr. Peter Panjan
Institut "Jožef Stefan"