

UNIVERZITET U BEOGRADU

FIZIČKI FAKULTET

Milija J. Sarajlić

**Mikroelektronski senzor elementarne
žive (Hg) u gasnoj fazi**

doktorska disertacija

Beograd, 2013

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF PHYSICS

Milija J. Sarajlić

**Microelectronic sensor of elemental
mercury (Hg) in gas phase**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013

MENTOR:

Dr Zoran Đurić, naučni savetnik
redovni član SANU
Institut tehničkih nauka SANU

ČLANOVI KOMISIJE ZA PREGLED, OCENU I ODBRANU

Dr Ljubiša Zeković, redovni profesor
Fizički fakultet
Univerzitet u Beogradu

Dr Stevan Stojadinović, vanredni profesor
Fizički fakultet
Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: _____

Zahvalnost

Posebno bih se zahvalio svom mentoru prof. Dr Zoranu Đuriću za neizmernu pomoć i vođstvo pri izradi ove teze.

Takođe, veliku zahvalnost dugujem svim saradnicima i kolegama sa Instituta za hemiju tehnologiju i metalurgiju, Centar za mikroelektronske tehnologije i monokristale u Beogradu bez čije pomoći ne bi bilo praktičnih rezultata ove teze. Pre svega Dr Vesna Jović za pomoć pri realizaciji aparature za testiranje živinog senzora zatim Žarko Lazić, dipl. inž. za veliku pomoć pri projektovanju i izradi fotolitografskih maski senzora i tehničari Snežana Bjelić i Kristina Blagojević bez čijeg rada ne bi bilo moguće odraditi tehničke detalje senzora. Pri testiranju senzora značajna pomoć je dobijena od Dragane Đorđević sa IHTM-a i Srđana Petrovića iz IHTM Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo.

Možda ne toliko direktna ali ne manje značajna pomoć dobijena je od velikog broja drugih kolega, Dr Zoran Jakšić za pomoć pri editovanju engleskog teksta i korisne diskusije, Mr Milče Smiljanić za pomoć sa uređajima za litografiju, Dr Filip Radovanović za pomoć u engleskom rukopisu, Dr Katarina Radulović za početne numeričke modele ponašanja senzora i Lidija Novaković za bondovanje senzora na kućište.

Posebno bi se zahvalio saradnicima sa katedre za primenjenu fiziku Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu, pre svega prof. Dr Ljubiša Zeković i prof. Dr Stevan Stojadinović za čitanje teksta i korisne savete.

Zahvalnost dugujem i lideru grupe za detektore pri institutu DEJZI (DESY) u Hamburgu, Nemačka, Dr Heinz Graafsma za tri nezaboravna meseca u njegovoj grupi od septembra do decembra 2010-te godine i mogućnosti da se upoznam sa radom na jednoj tako jedinstvenoj instituciji na svetu. Ovo mi je omogućilo da iz posebnog ugla sagledam problematiku poluprovodničkih detektora.

Na kraju zahvalio bih se svojim sestrama Mirjani Sarajlić i Snežani Topalović, Miki, Relji i Gojku za podršku i razumevanje.

Rezime

Cilj ove disertacije je razvoj mikroelektronskog adsorpcionog senzora i osvajanje tehnologije njegove proizvodnje za potrebe praćenja aero zagađenja, zaštite životne sredine i primene u industrijskim procesima.

Senzor je izrađen pomoću opreme za mikroelektroniku dostupnu na IHTM CMTM u Beogradu i testiran na aparaturi koja može veoma precizno da zadaje koncentraciju živine pare u komori senzora.

Senzor je testiran na koncentracije žive u atmosferi čistog azota u rasponu od 4 do 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Radna struja senzora u svim eksperimentima je držana na 10 mA pomoću strujnog izvora, tj. senzor je radio u modu konstantne struje. Ulazni napon je bio $(5,0 \pm 0,1)$ V što odgovara otporu Vitstonovog mosta senzora od (500 ± 10) Ω . Senzor je takođe testiran na koncentraciju od 14 g/m^3 što odgovara naponu pare žive pri temperaturi od 20 $^{\circ}\text{C}$. Kompletan ciklus merenja i odgrevanja senzora je prikazan sa objašnjenjem mogućnosti praćenja procesa odgrevanja preko izlaznog napona senzora.

U disertaciji je dat metod očitavanja senzora za dobijanje maksimalne osetljivosti. U ovom postupku očitavanja senzora moguće je prag detekcije sniziti ispod 0,18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ što je pet puta manje od ranije objavljenih vrednosti i omogućava upotrebu senzora za praćenje malih vrednosti zagađenja.

U okviru ove disertacije senzor je unapređen u smislu nove procedure očitavanja izlaznog signala koja omogućava kontinualno (u svakom trenutku vremena) praćenje koncentracije žive u gasnoj fazi. Prehodni pokušaji da se ostvari kontinualno očitavanje ovakvog senzora zasnivali su se na dodavanju difuzionog filtera i pravljenju gradijenta koncentracije ispred površine senzora. U ovoj disertaciji pokazano je da je poznavanje trenutne vrednosti izlaznog napona i priraštaja izlaznog napona u vremenu dovoljno za kontinualno očitavanje senzora. Na ovakav način rešen je ključni problem za praktičnu primenu senzora.

Tehnološki detalji izrade senzora su unapređeni uvođenjem novog postupka izrade sa manjim brojem koraka što pojednostavljuje i snižava cenu proizvodnje. Svi detalji izrade su objašnjeni i na osnovu ovih objašnjenja

moguće je u potpunosti reprodukovati proces izrade senzora uz posedovanje odgovarajuće opreme.

Disertacija daje pregled mernih metoda i senzora do sada poznatih za merenje koncentracije živine pare u vazduhu. Poseban akcenat je stavljen na senzore koji funkcionišu po principu površinske adsorpcije. Ovo iz razloga što senzor razvijen u okviru teze funkcioniše po istom principu.

Opšti podaci o fizičko-hemijskim osobinama žive su dati a takođe i uticaj žive kao zagađivača na ljudsku okolinu. Poseban osvrt dat je na zakonsku regulativu o zaštiti ljudi na radu i u svakodnevnim uslovima.

Moguće je pojednostaviti izradu senzora i proizvesti ga pomoću opreme koja je već dostupna za izradu mikroelektronskih komponenti sa najsitnijim detaljima od 20 μm . Senzor ima osetljivost dovoljno veliku da može da registruje mala zagađenja životne okoline, daleko ispod propisanih zakonskih maksimuma. Takođe, sa novom procedurom kontinualnog očitavanja senzor se može iskoristiti za praćenje trenutnih promena koncentracije živine pare u atmosferi.

Ključne reči: živa, živina para, senzor, mikroelektronski senzor, adsorpcioni senzor, hemijski senzor, adsorpcija, procedura očitavanja, mikroelektronika, tanak sloj.

Naučna oblast: Fizika

Uža naučna oblast: Primenjena fizika

UDK: 53.089.6(043.3)

Summary

The goal of this work was to develop an adsorption based microelectronic sensor along with the technology for its production. The sensor is intended for environmental pollution monitoring and applications in the industrial processes.

The sensor was fabricated by the equipment available at the IHTM CMTM, Belgrade, Serbia and tested on a set-up which allows for precise tuning of mercury vapor concentration in the sensor chamber.

The sensor was tested for different concentrations of mercury vapor in the range from 4 to 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Mercury vapor was mixed with pure nitrogen and by this mixing various concentrations were achieved. The operating current in all of the experiments was held at 10 mA. The sensor was operating in the constant current mode. The input voltage was $(5 \pm 0,1)$ V which corresponds to a Wheatstone bridge resistance of (500 ± 10) Ω . Together with this, the sensor is tested on a concentration of 14 g/m^3 which corresponds to the mercury vapor pressure on 20 $^{\circ}\text{C}$. The complete cycle of the sensor measurement and restoration is presented.

Within this thesis, a method for the sensor readout for maximum sensitivity is developed. The readout procedure for the maximum sensitivity lowers the detection threshold below the value of 0.18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ which is five times lower than the previously reported result and enables utilisation of the sensor for detection of low pollution levels.

The sensor is improved in the sense of a new readout procedure which enables continuous monitoring of the mercury vapor concentration. Previous attempts to solve this problem were based on the deployment of the diffusion filter which is used to form specific gradient of the mercury vapor concentration in front of the sensor surface. In this dissertation it is shown that knowing temporal value of the output voltage and derivative of the output voltage over time is sufficient for the continuous sensor readout. In this way the key problem for the practical application of the sensor is resolved.

Sensor fabrication was improved by introduction of a new manufacturing procedure with a lower number of technology steps which makes fabrication simpler and reduces the cost of the sensor production. All details of the fabrication are thoroughly explained, so based on this guidance it is possible to reproduce fabrication process by having the appropriate equipment.

A survey of the methods and sensors for mercury vapor detection is given in this dissertation. A special attention is given to the sensors based on surface adsorption process. This is due to the fact that the sensor developed within the course of this work operates on the same principle.

General data about physical and chemical properties of the mercury are given along with the influence of mercury as a pollutant to the human environment. A special attention is given to the legislative regulations considering working environment protection and human health.

It is possible to simplify the fabrication of the sensor and to use to this purpose the equipment already available for the production of microelectronic components with smallest features of 20 μm . The sensor has high sensitivity so that it can register low level pollutions, much lower than the maximum exposure levels set by the legislations. With the new procedure of continuous monitoring proposed in this dissertation the sensor can be used for real-time detection of mercury vapor concentration in air.

Keywords: mercury, mercury vapor, sensor, microelectronic sensor, adsorption based sensor, chemical sensor, adsorption, readout procedure, microelectronics, thin film.

Scientific field: Physics

Specific scientific field: Applied Physics

UDK: 53.089.6(043.3)

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Opšte o živi	3
3. Živa kao zagađivač	9
3.1 Zakonska regulativa u Srbiji	12
3.2 Cirkulisanje žive u prirodi	12
4. Merenje žive	14
4.1 Hemijske metode	14
4.2 Fizičke metode	14
4.3 Primer komercijalnog uređaja	16
4.4 Adsorpcioni senzori	16
4.4.1 Senzor sa piezo oscilatorom	17
4.4.2 Senzor sa mikrogredicom	20
4.4.3 Senzor sa površinskim akustičnim talasima	22
4.4.4 Senzor sa površinskim plazmonima	23
4.4.5 Senzor zasnovan na promeni otpornosti tankog sloja	25
Senzor u strukturi Vitstonovog mosta	28
Detekcija NO pomoću istog senzora	32
5. Izrada	33
5.1 Oksidacija	33
Pranje pločica pre oksidacije	33
Termalna oksidacija	33
5.2 Nanošenje tankog sloja zlata	34
Pranje pločica pre spaterovanja	34
Spaterovanje	34
5.3 Projektovanje maski za litografiju	36
5.4 Izrada maske	38

Sadržaj

5.5	Fotolitografija sloja Cr-Au	43
5.6	Litografija fotorezista	45
5.7	Merenje električnih osobina	46
5.8	Sečenje i pakovanje	47
6.	Testiranje	49
6.1	Kalibracija aparature	53
6.2	Očitavanje senzora	55
6.3	Merenje određene koncentracije živine pare	56
7.	Unapređenja	60
7.1	Očitavanje senzora pomoću napona saturacije	60
7.2	Kontinualno očitavanje senzora žive	62
7.2.1	Eksperimentalni primer kontinualnog očitavanja	65
7.2.2	Praktična primena kontinualnog očitavanja	69
7.2.3	Kalibracija procedure očitavanja	70
7.3	Određivanje praga detekcije	72
8.	Zaključak	75
A.	Dodatak A	77
A.1	Langmirova stacionarna teorija adsorpcije	77
B.	Dodatak B	82
B.1	Vremenski zavisna Langmirova teorija adsorpcije	82
C.	Dodatak C	84
C.1	Fuksova teorija provođenja u tankim slojevima	84
	Reference	87

Skraćenice

A	amper, površina
Au	zlato
C	stepen celzijusa, koncentracija
Cr	hrom
Dod.	dodatak
eV	elektron volt, jedinica za energiju
exp	eksponent, eksponencijalna funkcija
f_0	sopstvena učestanost
g	gram
h	sat
HCl	hlorovodonična kiselina
Hg	elementarna živa
Hz	herc, jedinica za učestanost
I_{in}	radna struja
in	inč, 25 mm
Jed.	jednačina
K	kelvin, jedinica za apsolutnu temperaturu
kg	kilogram
KOH	kalijum hidroksid
l	litar
m	mili, masa, metar
M	molarna masa gasa
min	minut
MKD	minimalna dozvoljena koncentracija
mol	jedinica za količinu supstance
m_{sat}	masa saturacije
n	količina gasa u jedinicama mol
N_0	gustina centara adsorpcije
NO	azot monoksid
p	pritisak, piko
Pa	paskal, jedinica za pritisak
PC	računar
PCB	štampana ploča za elektroniku
Pog.	poglavlje
ppb	čestica na milijardu
ppm	čestica na milion

ppt	čestica na bilion (10^{12})
R	univerzalna gasna konstanta, otpornik, otpornost
ΔR	promena otpornosti pojedinačnog otpornika u Vitstonovom mostu
RH	relativna vlažnost
R_m	merni otpornik
R_r	referentni otpornik
s	sekunda
S	simens, jedinica za električnu provodnost
SAD	Sjedinjene Američke Države
SAW	senzor sa površinskim akustičnim talasima
SiO_2	silicijum dioksid
SSP	jednostrano polirani silicijum
T	apsolutna temperatura
t	vreme
torr	jedinica za pritisak, 760 torr = 1bar
u	jedinica atomske mase
U_0	napon senzora pri veoma velikoj koncentraciji živine pare teorijski beskonačnoj
U_{in}	ulazni napon
U_{out}	izlazni napon
U_{sat}	napon saturacije
V	volt, zapremina
W	vat
α	sopstvena učestanost kvarcnog kristala, konstanta Langmirove teorije
β	konstanta sistema gas površina
ϵ	proporcija elastično rasejanih elektrona
γ	konstanta senzora
κ	odnos geometrijske debljine tankog sloja i srednjeg slobodnog puta elektrona u punom materijalu
μ	mikro, broj atoma ili molekula koji padaju na površinu u vremenu
v_1	konstanta sistema gas površina
θ	faktor ne-pokrivenosti površine, ugao rasejanja elektrona
θ_1	faktor pokrivenosti površine
σ_1	konstanta sistema gas površina
τ	vremenska konstanta senzora
Ω	om, jedinica za električnu otpornost
\square	kvadrat, definicija slojne otpornosti

1. Uvod

Praktično, ceo ovaj rad je urađen na Institutu za hemiju tehnologiju i metalurgiju (u daljem tekstu IHTM), Centar za mikroelektronske tehnologije i monokristale (u daljem tekstu CMTM) u Beogradu u Srbiji. Motivacija za ovu vrstu istraživanja je saradnja sa Elektroprivredom Srbije koju IHTM-CMTM ima već dugi niz godina. Postoji interesovanje u Elektroprivredi Srbije da se ukupnoj gami senzora koju CMTM isporučuje dodaju još i hemijski senzori radi praćenja aero zagađenja. Kontrola i praćenje hemijskog zagađenja koje uzrokuju termoelektrane pri sagorevanju lignita omogućilo bi detaljniji uvid u ukupnu količinu štetnih hemikalija koje postoje u životnoj sredini a uzrokovane su ljudskim aktivnostima. Sa druge strane, iskustvo i stručnost koju IHTM-CMTM ima u oblasti mikroelektronskih senzora može veoma dobro biti iskorišćena za razvoj minijaturizovanog senzora gasne elementarne žive koji bi omogućio kontinualno praćenje i po mogućstvu bežično javljanje o trenutnoj koncentraciji u atmosferi.

Vremenski raspon ove teze obuhvata period od početka 2010-te godine do kraja 2012-te. U ovom vremenu prešlo se od početne ideje i proučavanja literature do fabrikacije senzora, njegovog testiranja u laboratorijskim uslovima i razmatranja praktične implementacije u realnom okruženju. Tehnologija senzora je osvojena i praktično su ponovljeni rezultati pronađeni u literaturi. Sa druge strane, ovakva vrsta senzora nije pronašla komercijalnu primenu, zbog po nama, specifične problematike transformacije direktno merenih vrednosti u vrednosti koncentracije žive. Ovaj problem je posebno tretiran u okviru ovog rada i postignuto je rešenje za kontinualno uzorkovanje senzora u vremenu. Uzorkovanje senzora se odnosi na transformaciju direktno merene veličine koja je ovde električni napon u veličinu od interesa, a to je ovde koncentracija gasne elementarne žive. Ovo rešenje omogućava veliki pomak u mogućnosti praktične primene senzora. Dalje u radu dat je pregled ostalih mogućnosti uzorkovanja i njihovih prednosti i mana.

Tekst ove teze je podeljen na poglavlja koje tretiraju različite aspekte u motivaciji i izradi senzora. Pog. 2, *Opšte o živi* daje najvažnije fizičko hemijske parametre žive kao supstance. Posebno su obrađeni podaci o naponu pare i odgovarajućoj koncentraciji u zavisnosti od temperature. Pog. 3 ili *Živa kao zagađivač* daje osnovne ideje o motivaciji za izradu senzora a takođe i pregled štetnosti različitih živinih jedinjenja, jona i elementarne žive. U Pog. 4, *Merenje žive* dat je pregled mernih metoda, fizičkih i hemijskih. Posebno razmatranje u

1. Uvod

Pog. 4 posvećeno je različitim izvedbama adsorpcionog senzora za merenje žive. Adsorpcioni senzor je senzor kog koga se princip detekcije zasniva na adsorpciji živine pare na metalni tanak sloj. Najčešće je to sloj zlata zbog velikog afiniteta koji živa ima za adsorpciju prema zlatu. Ovde se navodi i tip senzora koji je napravljen i unapređen u okviru ove teze. Pog. 5 opisuje detalje tehnologije senzora žive onako kako je isti senzor fabrikovan u okviru IHTM-CMTM. Pog. 6 daje detalje testiranja senzora i aparature za testiranje. Odgovor senzora za različite koncentracije žive je dat a takođe i ceo postupak merenja i odgrevanja senzora tj. jednog mernog ciklusa. Pog. 7 objašnjava unapređenja istog senzora postignuta u oviru teze i razmatra njihov značaj u praktičnoj primeni senzora.

2. Opšte o živi

Živa je metal sjajno srebrnaste boje i tečan na normalnim uslovima, tj. na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku. Živa se može pojaviti u više različitih hemijskih jedinjenja pri čemu se sva jedinjenja mogu podeliti na organska i neorganska.

Neorgansko jedinjenje je npr. HgS tzv. cinober ili cinabarit, koji predstavlja najznačajniju rudu žive. Organska jedinjenja žive nastaju najčešće dejstvom bakterija u stajaćim vodama tj. morima i jezerima. Najznačajnije organsko jedinjenje žive je metilživa i predstavlja veoma otrovnu supstancu.

Živa se topi na 234,28 K (-38,87 °C) a ključa na 629,73 K (356,58 °C). Ostale najvažnije fizičke osobine žive sumirane su u Tab. 2.1.

Atomske mase živinih izotopa date su u Tab. 2.2. Postoji sedam stabilnih izotopa žive od čega se u prirodi najčešće javlja izotop sa masenim brojem 202, oko 30%.

Živa spada u grupu prelaznih metala. U periodnom sistemu elemenata nalazi se u grupi 12 (IIB po staroj klasifikaciji) i periodu 6, redni broj 80. Elektronska konfiguracija žive je $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ [2]. Broj elektrona po elektronskim ljuskama je: 2, 8, 18, 32, 18, 2 [2]. Postoje dva valentna elektrona na poslednjem energetskom nivou tako da se živa često može naći u jonskom stanju Hg^{1+} i Hg^{2+} . Energija veze pojedinih elektrona je: I jonizacija 10,4375 eV [3], II jonizacija 18,7568 eV [4]. Poluprečnik Hg atoma se procenjuje na 150 pm [5].

Najvažnija jedinjenja žive su: živa(II) sulfid (HgS) koji čini najvažniju rudu žive tzv. cinabarit, živa(I) hlorid (Hg_2Cl_2) ili kalomel koji se nalazi u prirodi i predstavlja jednu od ruda žive mada u daleko manjem procentu nego cinabarit, živa(II) hlorid (HgCl_2), zatim živa(II) oksid (HgO) ili jednostavno živa oksid kao najznačajniji oksid žive. Živa(II) telurid (HgTe) je značajno jedinjenje zbog

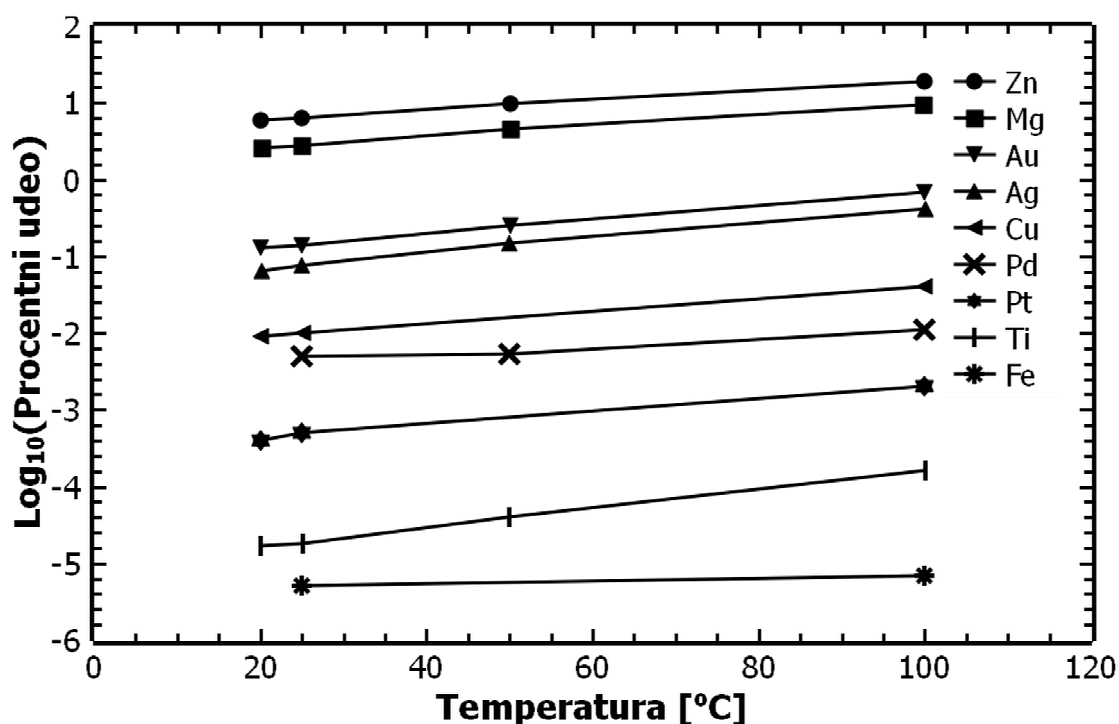
2. Opšte o živi

Tab. 2.1 Fizičke osobine žive na temperaturi od 20°C i pritisku od 101 325 Pa. Preuzeto od autora Bettin i Fehlauer [1].

Osobina	Vrednost
Molarna masa	$(200.59 \pm 0.01) \text{ g mol}^{-1}$
Masena gustina	$(13\,545.850 \pm 0.012) \text{ kg m}^{-3}$
Koeficijent toplotnog širenja	$(1.812 \pm 0.005) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
Molarni toplotni kapacitet	$(27.98 \pm 0.10) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Termalna provodnost	$(8.09 \pm 0.24) \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Napon pare	$(0.170 \pm 0.003) \text{ Pa}$
Površinski napon	$(485 \pm 2) \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$
Električna provodnost	$(1.044 \pm 0.0035) \times 10^6 \text{ Sm}^{-1}$
Dinamička viskoznost	$(1.56 \pm 0.015) \times 10^{-3} \text{ Pa s}$
Izotermalna kompresibilnost	$(4.02 \pm 0.04) \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$
Kompresiono zagrevanje	$(0.028 \pm 0.001) \times 10^{-6} \text{ KPa}^{-1}$

Tab. 2.2 Atomske mase (u jedinicama atomske mase) i učestalost pojavljivanja u prirodi stabilnih izotopa žive [1].

Maseni broj izotopa	Atomska masa [u]	Molarni udeo
196	195.965 814(4)	0.0015(1)
198	197.966 752(3)	0.0997(20)
199	198.968 262(3)	0.1687(22)
200	199.968 309(3)	0.2310(19)
201	200.970 285(3)	0.1318(9)
202	201.970 625(3)	0.2986(26)
204	203.973 475(3)	0.0687(15)



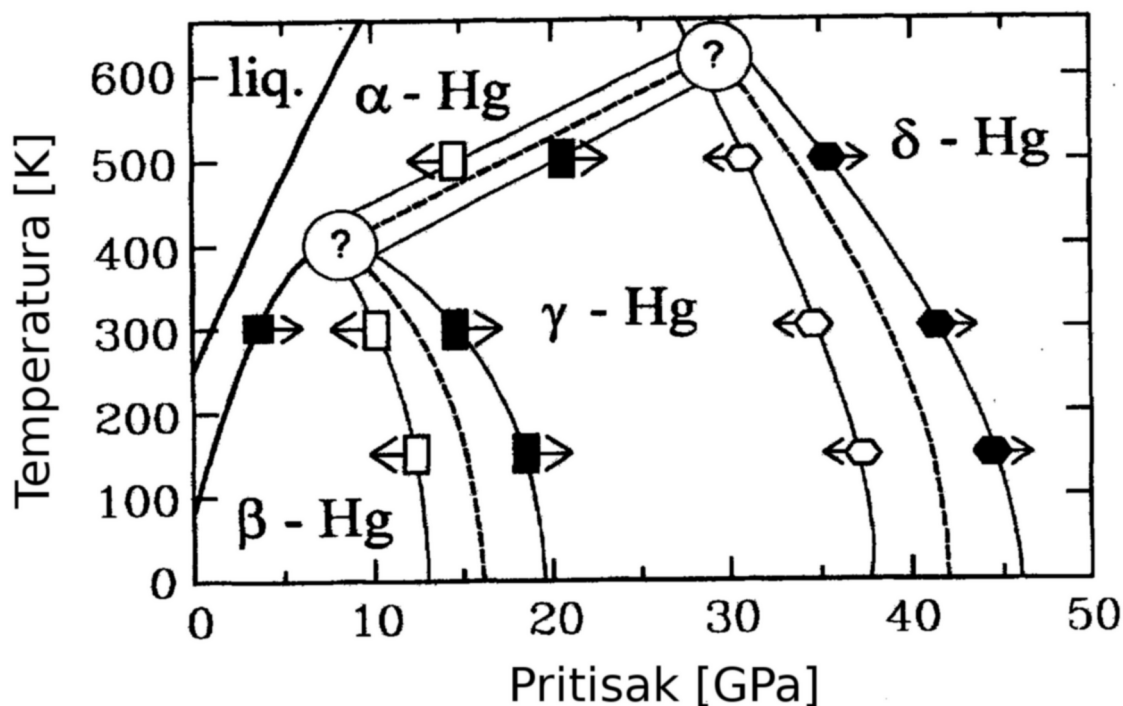
Sl. 2.1 Rastvorljivost različitih metala u živi [7].

primene u industriji poluprovodnika gde se koristi za dobijanje živa kadmijum telurida ili živa cink telurida koji se koriste kao materijal za izradu infracrvenih detektora [6].

U organska jedinjenja žive spadaju metilživa (CH_3Hg^+), etilživa ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$), fenilživa ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$) i dimetilživa ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$). Sve ove supstance su jako otrovne po čoveka i životinje [6].

Živa rastvara većinu metala sa kojima dođe u kontakt i formira amalgam. Rastvorljivost metala u živi je data na Sl. 1.1 [7].

Autori Schulte i Holzapfel daju detaljan dijagram faznih prelaza žive u zavisnosti od pritiska i temperature, Sl. 2.2, [8]. Na dijagramu se razlikuju četiri faze čvrste žive u zavisnosti od kristalne strukture, označene kao α , β , γ i δ . Takođe, vidljiva je i tečna faza žive na relativno niskom pritisku i relativno visokoj temperaturi Sl. 2.2.



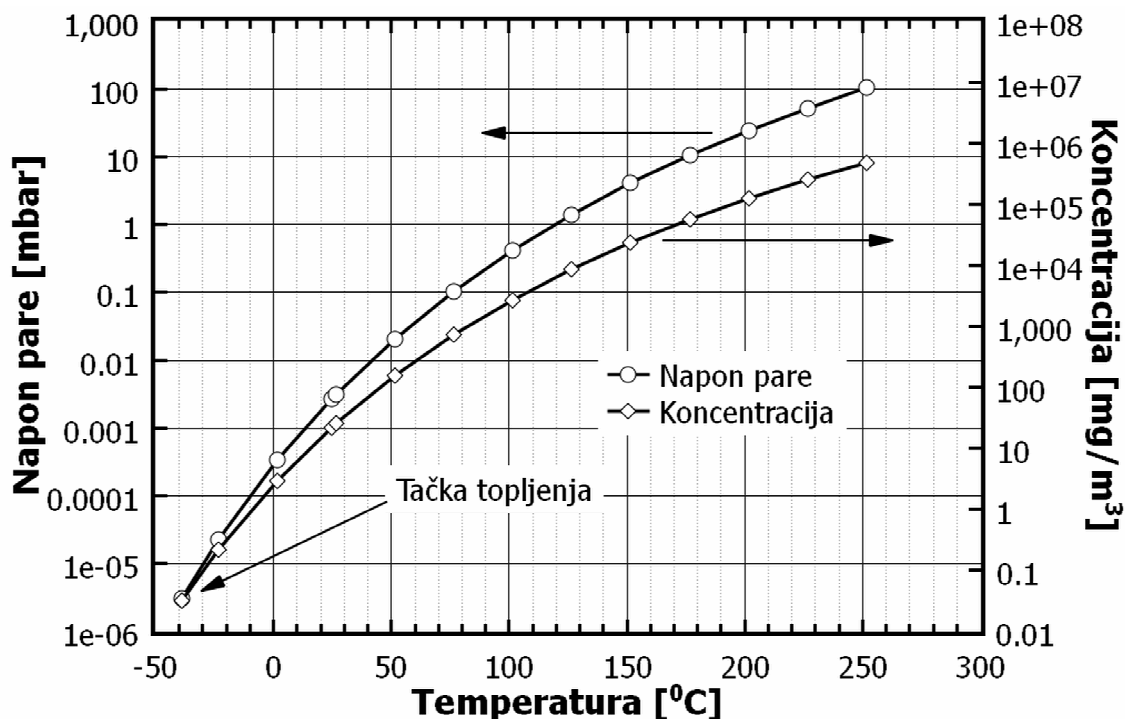
Sl. 2.2 Fazni dijagram žive u zavisnosti od pritiska i temperature. Znakovi pitanja obeležavaju približni položaj trojne tačke. Preuzeto od Schulte i Holzapfel [8].

Podaci za vrednosti parcijalnog pritiska žive tj. napona pare u zavisnosti od temperature preuzeti su iz detaljnog izveštaja koji je objavio NIST [9]. Konkretni podaci su izmereni od strane autora Busej i Gijak [10] za oblast temperatura od 234 K do 750 K tj. od -39°C što je temperatura topljenja žive pa do 477°C . Deo tih rezultata prikazan je na sl. 2.3.

Poznavajući vrednosti napona pare može se izračunati koncentracija žive u gasu. Jednačina stanja idealnog gasa je [11]:

$$pV = nRT \quad (2.1)$$

gde je p parcijalni pritisak Hg, V zapremina, n količina gasa, R univerzalna gasna konstanta ($R = 8.31 \text{ J/mol K}$ [11]) i T apsolutna temperatura.



Sl. 2.3 Zavisnost napona pare žive od temperature. Preuzeto iz NIST podataka [9].

Molarna koncentracija gasa biće:

$$\frac{n}{V} = \frac{p}{RT} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]. \quad (2.2)$$

Da bi dobili koncentraciju u jedinicama [g/m³] pomnožićemo desnu stranu formule (2.2) sa molarnom masom Hg: $m_{\text{Hg}} = 200 \text{ g/mol}$ [1]. Koncentracija C sada će biti:

$$C \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^3} \right] = m_{\text{Hg}} \frac{n}{V} = 24 \frac{p}{T} \left[\frac{\text{Pa}}{\text{K}} \right]. \quad (2.3)$$

Prema podacima za napon pare [10] uz pomoć formule (2.3) izračunate su vrednosti za koncentraciju živine pare u zavisnosti od temperature i predstavljene na sl. 2.3. Koncentracija živine pare na temperaturi 25 °C prema ovim podacima iznosi 21,5 mg/m³ dok na temperaturi od 20 °C prema

2. Opšte o živi

interpolaciji istih podataka iznosi oko 14 mg/m^3 . Ovo su veoma velike koncentracije u odnosu na dozvoljene koncentracije za izlaganje ljudi, Pog. 3.

3. Živa kao zagađivač

Živa je poznata čoveku više od 3500 godina. Cinabarit, glavna ruda žive, verovatno je bio korišćen još u praistoriji kao pigment za bojenje platna i kože. Komercijalno vađenje i korišćenje žive iz rudnika pripisuje se drevnim Feničanima i Kartaginjanima koji su koristili živu iz rudnika Almaden u Španiji još pre 2700 godina. Amalgamizaciju kao metod za odvajanje rude plemenitih metala, zlata i srebra, uveliko su koristili već i Rimljani početkom nove ere, dakle još pre 2000 godina [12].

Masovna proizvodnja žive na svetskom nivou počela je tek u šesnaestom veku sa razvojem rudnika zlata i srebra u Južnoj Americi i Meksiku. Tokom perioda od nekoliko stotina godina, tačnije do kraja 19-tog veka, veliki rudnici žive poput Almadena u Španiji proizvodili su hiljade tona žive godišnje. Praktično sva ova proizvodnja je odlazila na upotrebu žive u procesu dobijanja plemenitih metala. Sa iscrpljivanjem rudnika zlata i srebra u Južnoj Americi i sa pronalaskom alternativnih metoda za izdvajanje plemenitih metala iz rude došlo je i do postepenog smanjivanja proizvodnje žive na svetskom nivou [12]. Od kraja 19-tog veka do danas, živa je kao materijal našla još mnogo primena u različitim uređajima, aparatima i u opštoj upotrebi. Navešćemo samo neke od njih: termostati, razne vrste baterija, fluorescentne lampe, prekidači, rastvori za kontaktna sočiva, zubne plombe, manometri i štedljive sijalice. Sve ove primene su potencijalni izvor zagađenja i opasnosti po zdravlje ljudi ali i bilnog i životinjskog sveta.

Negativan uticaj žive na ljudsko zdravlje dugo je bio zanemarivan i očigedni primeri trovanja su objašnjavani drugim uzrocima. Prvi značajan događaj trovanja ljudi živom koji je i zvanično pripisan štetnom uticaju žive na ljudsko zdravlje, desio se u jednom malom ribarskom naselju u Japanu tokom 50-tih godina 20-tog veka [13]. U literaturi je ovaj slučaj poznat kao Minamata bolest. Tom prilikom skoro svi stanovnici tog naselja su pokazivali simptome neuroloških poremećaja kao što su gubitak vida, gubitak osećaja u ekstremitetima, gubitak pokretljivosti ekstremiteta i gubitak sluha. Kasnije se utvrdilo da je u zalivu u kome su pecali ribu bila povećana koncentracija

3. Živa kao zagađivač

metilžive kao posledica otpadnih voda koje je u more ispuštala obližnja fabrika.

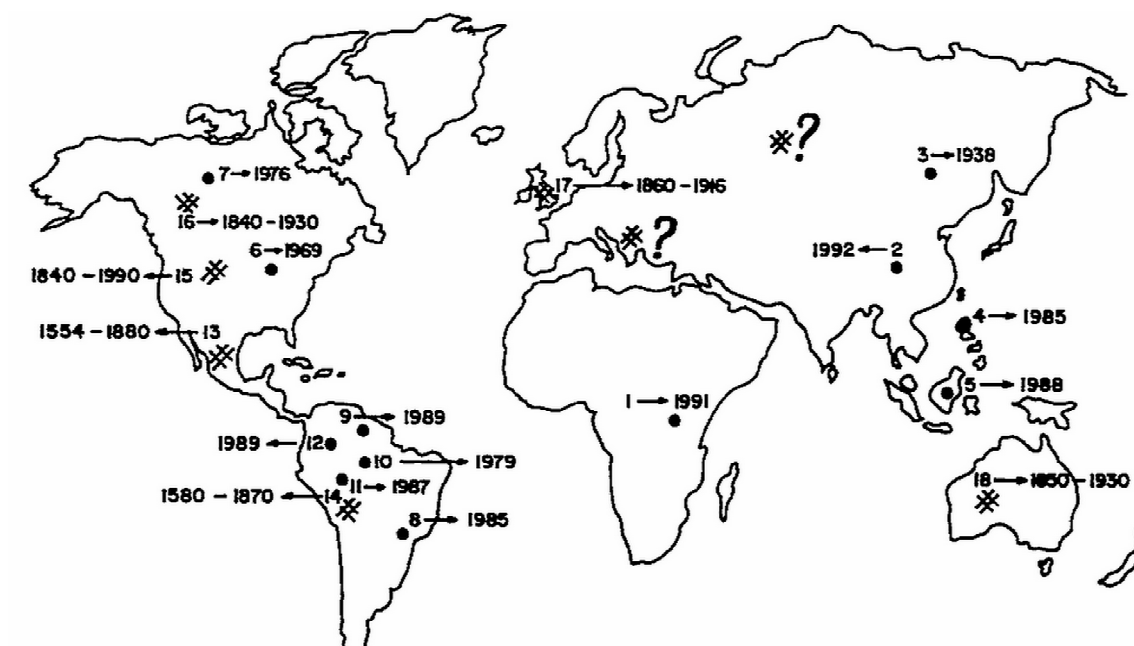
Trovanje radnika u rudniku žive Idrija u Sloveniji, u vreme SFR Jugoslavije obradili su Kobal i Dizdarević [14]. Oni opisuju mere zaštite na radu koje su dovele do značajnog poboljšanja u smislu smanjenja broja obolelih radnika u rudniku. Idrija rudnik je prestao sa proizvodnjom žive 1994-te godine.

Od 50-tih godina 20-tog veka do danas (2012) obraćena je veća pažnja na problem zagađenja ljudske okoline živom i to je postepeno dovelo do zatvaranja rudnika žive u Evropi i do veoma stroge regulative koja kontroliše zabranu korišćenja žive [15, 16]. Većina uređaja koji su koristili živu u svom funkcionisanju danas su stavljeni van upotrebe. Takođe, razvijene zemlje su pokrenule inicijativu za zamenu zubnih plombi koje sadrže živu sa plombama bez žive [17].

Veoma kontraverzna primena žive danas ostaje u štedljivim sijalicama koje sadrže u proseku 4 mg žive po svakoj jedinici sijalice. Jedan od glavnih proizvođača štedljivih sijalica, japanski Osram, tvrdi da u globalu, upotreba štedljivih sijalica dovodi do smanjenja zagađenja okoline živom jer manja potrošnja struje po svakoj štedljivoj sijalici dovodi i do manje potrošnje uglja u termoelektranama i samim tim i do manje emisije živine pare u atmosferu [18]. Sa druge strane, protivnici upotrebe štedljivih sijalica sa živom tvrde da u slučaju razbijanja sijalice i prosipanja žive po podu u kući, istu bi bilo praktično nemoguće u potpunosti očistiti i ona bi predstavljala trajni izvor zagađenja za ukućane [19].

Globalno zagađenje živom bi mogli da podelimo na razvijene zemlje i zemlje u razvoju. U razvijenim zemljama najveći izvor zagađenja su termoelektrane koje kao pogonsko gorivo koriste uglj. Dobar primer ovakve vrste izvora živinog zagađenja gde je urađena ozbiljna analiza je Poljska [20]. Autori Glodek i Pacyna zaključuju da iako emisija žive iz termoelektrana opada iz godine u godinu ipak će Poljska najverovatnije ostati jedan od najvećih emitera antropogene žive u atmosferu. Takođe, predviđa se porast emisije žive od uglja koji se koristi za zagrevanje stanova.

Na drugom mestu među antropogenim izvorima žive došle bi termoelektrane na dizel i lož ulje, a takođe sagorevanje otpada i energenti za grejanje stanova čine značajan udeo u zagađenju. Metalne zubne plombe sadrže čak 50% žive. Ovo predstavlja značajan izvor opasnosti za zdravlje svakog čoveka ponaosob. Štedljive sijalice sa živom takođe predstavljaju specifičan izvor zagađenja.



Sl. 3.1 Svetska mapa najvažnijih mesta gde je živa korišćena za preradu plemenitih metala [12].

Sa druge strane, zemlje u razvoju su u sasvim drugačijoj situaciji. Zbog niskog životnog standarda, puno ljudi je primorano da se bavi preradom rude plemenitih metala. Pri tome se koristi amalgamizacija kao proces za izdvajanje metala iz rude. Ovo ostavlja ogromne količine žive prosute u vodu i zemljište. Posebno su ugrožene države kao Brazil, Filipini, Indonezija, Tanzanija i određene provincije u Kini, sl. 3.1, [12].

Lekar E. Nilgun sa saradnicima opisuje slučaj veoma teškog akutnog trovanja živom [21] i zaključuju da je trovanje živom uglavnom teško pretpostaviti na osnovu simptoma ali da može imati ozbiljne posledice po zdravlje.

Očekivane koncentracije žive u ljudskom okruženju, u nezagađenoj okolini, su oko 1 do 10 ng/m³ na otvorenom prostoru i oko 10 do 1000 ng/m³ za zatvorene prostorije [22]. Džejs i Jiang [22] su istraživali koncentraciju žive u laboratorijskim prostorijama određenog hemijskog fakulteta i ustanovili da u periodima najveće aktivnosti u laboratorijama koncentracija žive dostiže maksimalno 1600 ng/m³. Za ljude koji su u svom poslu izloženi povećanoj koncentraciji žive, zakonom je propisana maksimalna koncentracija izlaganja. Ovo se odnosi na koncentraciju koja nikako ne sme biti prevaziđena u toku

3. Živa kao zagađivač

radnog dana. U zakonu Sjedinjenih Američkih Država (SAD) ta koncentracija je $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [16]. Maksimalna koncentracija izlaganja u toku osmočasovnog radnog vremena po zakonu u SAD je $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [16]. Maksimalna koncentracija koja se još uvek smatra neškodljivom po ljudsko zdravlje po zakonu u SAD je $200 \text{ng}/\text{m}^3$ [16]. U Švajcarskoj i Austriji, maksimalna koncentracija izlaganja u toku osmočasovnog radnog vremena isto definisana kao i u SAD tj. $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, dok je u Velikoj Britaniji ova koncentracija ograničena na $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a u Nemačkoj na $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, [23].

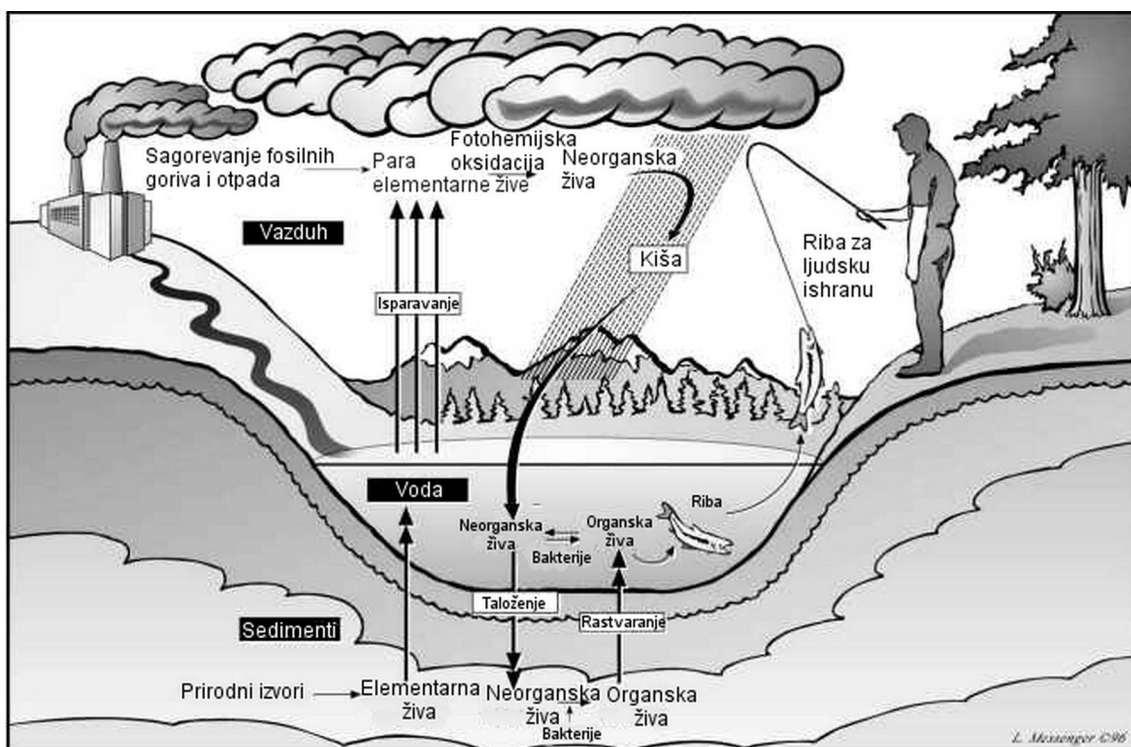
3.1 Zakonska regulativa u Srbiji

U Srbiji postoji veliki broj različitih regulativa koje kontrolišu izlaganje živinim parama u atmosferi ali i živu koja može dospeti u vodu i zemljište. Zakonom je propisan postupak za upravljanje otpadnim fluorescentnim cevima koje sadrže živu [24]. Takođe se regulišu i dozvoljene količine opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje [25]. Po ovom pravilniku maksimalna dozvoljena koncentracija (MDK) za živu u zemljištu iznosi $2 \text{mg}/\text{kg}$ zemlje dok je MDK u vodi za navodnjavanje $1 \mu\text{g}/\text{lit}$. Trovanje živom ili njenim jedinjenjima uvršćeno je u profesionalne bolesti [26]. Posebno je regulisano korišćenje električne i elektronske opreme koja sadrži opasne materije uključujući živu [27]. Od 5-tog jula 2011-te godine na teritoriji Republike Srbije zabranjeno je korišćenje termometara i aparata za merenje krvnog pritiska, kao i ostalih mernih uređaja sa živom. Granična vrednost za koncentraciju žive u vazduhu određena je na $0,05 \text{mg}/\text{m}^3$ [28].

3.2 Cirkulisanje žive u prirodi

U prirodnom okruženju živa cirkuliše menjajući agregatno stanje i jedinjenja u kojima se nalazi. Atmosferska živa je najčešće u elementarnom stanju ili kao živa sulfid HgS . Iz atmosfere živa dospeva u vodu i zemljište prirodnim putem taloženja. U stajaćim vodama tj. morima i jezerima može doći do učešća žive u biološkim procesima pre svega u bakterijama čime nastaju organska jedinjenja žive. Organska jedinjenja su sa druge strane lako isparljiva i mogu se ponovo naći u atmosferi čime se zatvara ciklus kruženja žive u prirodi. Za razliku od organskih jedinjenja, živa sulfid je veoma inertno jedinjenje i taloži se u stenama i sedimentima Zemljine površine. Iz tog razloga se HgS pojavljuje kao najznačajnija ruda žive. Veoma detaljno razmatranje hemijskih procesa u koje

3. Živa kao zagađivač



Sl. 3.2 Ilustracija kruženja žive u prirodi [30].

živa stupa u atmosferi daju Ariya i Peterson [29]. Na sl. 3.2 data je ilustracija kruženja žive u prirodi [30].

4. Merenje žive

Pod merenjem žive ovde ćemo podrazumevati određivanje koncentracije živine pare u atmosferi. Ovde se misli na elementarnu živu u bilo kom jonskom stanju, Hg^0 , Hg^{+1} ili Hg^{+2} . Ukoliko je živin atom u sklopu nekog jedinjenja, za potrebe njegove detekcije u atmosferi potrebno je izvršiti njegovo odvajanje, tzv. atomizaciju.

U laboratorijskim uslovima živina para se nalazi u atmosferi čistog azota. U realnim uslovima atmosfera je mešavina više gasova, standardno 78% azota, 21% kiseonika, 1% ugljen dioksida uz prisustvo vlage i ostalih gasova u tragovima. Ovo stavlja u prvi plan problematiku selektivnosti senzora ili metode.

4.1 Hemijske metode

Metode se mogu podeliti na fizičke i hemijske u zavisnosti od principa detekcije. Ovde ćemo samo navesti neke od hemijskih metoda zato što one po pravilu nisu primerene upotrebi van laboratorije. Uzorci bi se sakupili na terenu pa bi se onda doneli u laboratoriju na ispitivanje. Neke od hemijskih metoda su selektivna redukcija, ekstrakcija iz rastvora, tečna hromatografija i hromatografija na tankom sloju koja se čak može koristiti i za ispitivanja na terenu [31].

4.2 Fizičke metode

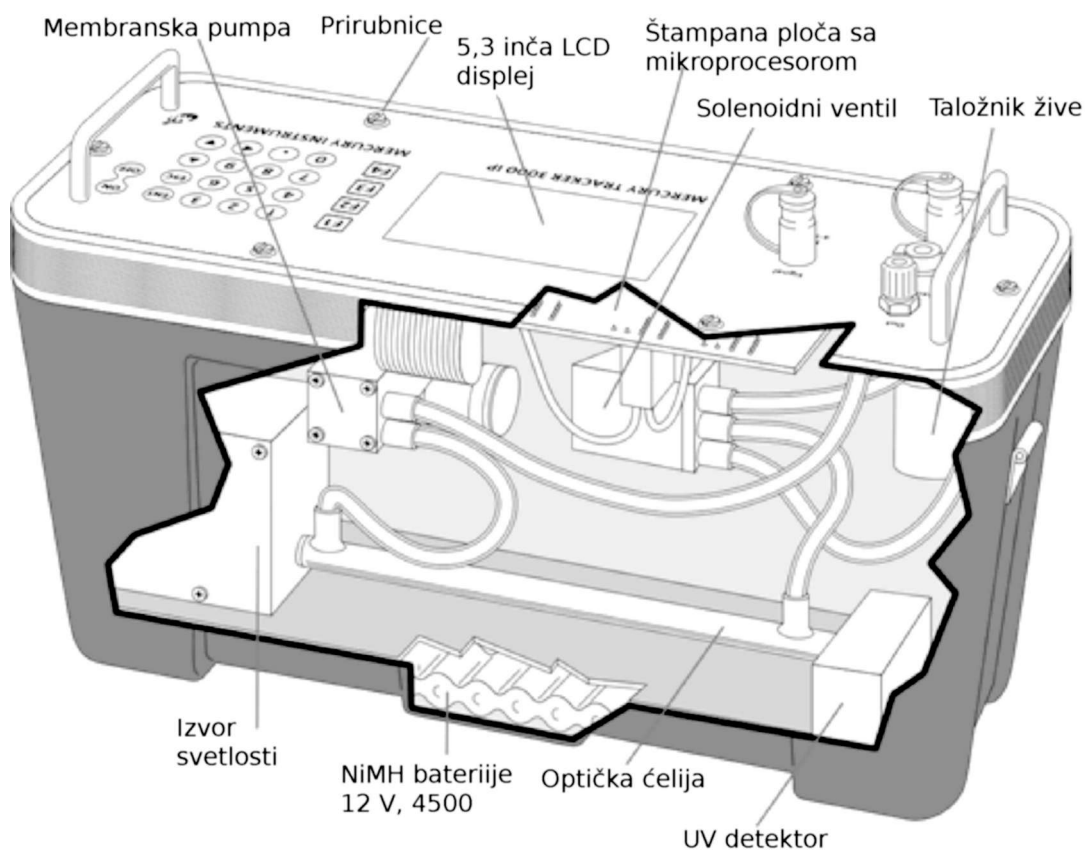
Najvažnije fizičke metode za detekciju žive zasnivaju se na merenju karakteristične talasne dužine od 253,7 nm koja odgovara elektronskim prelazima u atomu Hg [32].

Apsorpciona spektroskopija je metoda kojom se meri apsorpcija elektromagnetnog zračenja na talasnoj dužini 253,7 nm pri prolazanju kroz

4. Merenje

živinu paru. Metoda je veoma osetljiva i daje granicu detekcije čak do 10 ppt (delova na trilion) [31]. Prvi merači koncentracije živine pare na ovom principu pojavili su se još 30-tih godina 20-tog veka. U ovoj metodi moguće je sniziti granicu detekcije uvođenjem komore za akumulaciju živine pare pri čemu se povećava koncentracija živine pare koja se direktno meri a naknadnim preračunavanjem dobija se koncentracija živine pare u atmosferi. Takođe, kod ove metode moguće je dodati optički rezonator tako da se optički put svetlosti koja prolazi kroz živinu paru višestruko povećava. Ovo značajno poboljšava osetljivost metode. Pokazano je da korišćenje rezonantne linije na 184,9 nm snižava granicu detekcije čak 30 puta [31].

Fluorescentna spektrometrija se zasniva na pobuđivanju atoma žive koji onda zrače karakteristične talasne dužine svetlosti prema čijem intenzitetu se određuje koncentracija žive u gasovima ili rastvorima tečnosti. Pobuđivanje



Sl. 4.1 Šematski prikaz komercijalnog uređaja za merenje koncentracije živine pare u atmosferi. Proizvod firme "Mercury Instruments" iz SAD [33].

4. Merenje

atoma žive može biti termalno, npr. zagrevanje plamenom ili električnom strujom, ili u hladnoj pari izdvajanjem atoma žive hemijskim metodama. Granica detekcije je određena na 2 ppb (delova na milijardu) žive [31].

Emisiona spektrometrija je principijelno ista kao i fluorescentna spektrometrija sa tom razlikom da se pobuđivanje živinih atoma vrši radio frekventnom plazmom. Takođe se za pobuđivanje atoma žive koriste i induktivno spregnuta plazma, plazma indukovana mikrotalasima i plazma dobijena jednosmernom strujom. Osetljivost ove metode je velika i u zavisnosti od načina pobuđivanja atoma žive može ići i do 50 pg/cm³ (50 µg/m³) [31].

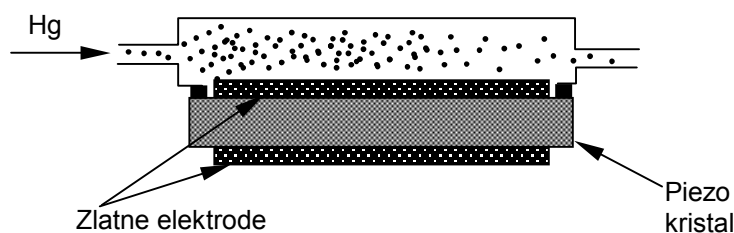
Postoji još nekoliko metoda za detekciju žive koje su opisane u literaturi ali sa manje značajnom praktičnom primenom. Navešćemo ovde neutronska aktivaciju, fluorescentnu analizu pomoću x -zraka, masenu spektroskopiju i elektrometriju kao i bioluminiscenciju koja se zasniva na razvoju određene vrste bakterija uz prisustvo žive u rastvoru [31].

4.3 Primer komercijalnog uređaja

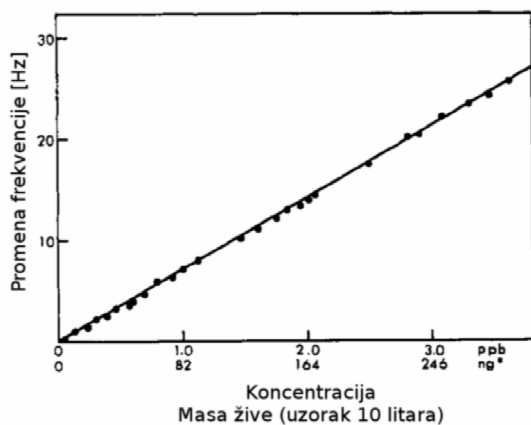
Apsorpciona spektroskopija je našla veliku komercijalnu primenu. Kao primer dat je izgled komercijalnog proizvoda firme "Mercury Instruments" iz Sjedinjenih Američkih Država na Sl. 4.1 [33]. Uređaj se sastoji od membranske pumpe koja uvlači atmosferski vazduh u optičku cev u kojoj se nalazi detektor ultra-ljubičastog zračenja. Optička cev ima određenu dužinu koja zapravo predstavlja dužinu puta svetlosti kroz gasnu smešu vazduha i živine pare. Sa jedne strane optičke cevi ugrađen je izvor svetlosti dok se sa druge strane nalazi detektor. Kako se čitavo merenje obavlja u protoku atmosferskog vazduha, pomoću ovog uređaja moguće je pratiti kontinualne promene koncentracije živine pare. Vreme odziva uređaja na promene koncentracije je ispod 1 sekunde. Opseg merenja je od 0,1 do 2000 µg/m³. Masa uređaja sa baterijama je 6 kg a dimenzije su 44 cm širina x 30 cm visina x 17 cm dubina.

4.4 Adsorpcioni senzori

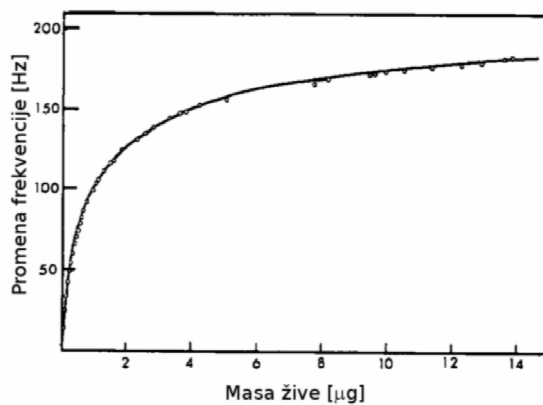
Adsorpcija na površini metala se može iskoristiti za detekciju žive. Najčešće se kao metal koristi zlato zbog velike energije veze između atoma žive i atoma zlata a samim tim i afiniteta koji živa ima za adsorpciju na površinu zlata [34][35]. Mogu se iskoristiti i drugi metali, pre svega plemeniti kao srebro i



Sl. 4.2 Šematski prikaz konstrukcije i upotrebe piezo senzora živine pare. Preuzeto iz [35].



(a)



(b)

Sl. 4.3 Odgovor piezo senzora na različite koncentracije živine pare. (a) Male koncentracije, (b) velike koncentracije. Preuzeto iz [36].

platina zato što živa pokazuje dobar afinitet za adsorpciju prema njima. Principi funkcionisanja adsorpcionih senzora žive mogu biti različiti. Navešćemo neke od njih.

4.4.1 Senzor sa piezo oscilatorom

U literaturi na engleskom jeziku ovakva vrsta senzora se uglavnom naziva: "Quarc microbalance sensor" [35]. Princip funkcionisanja se zasniva na

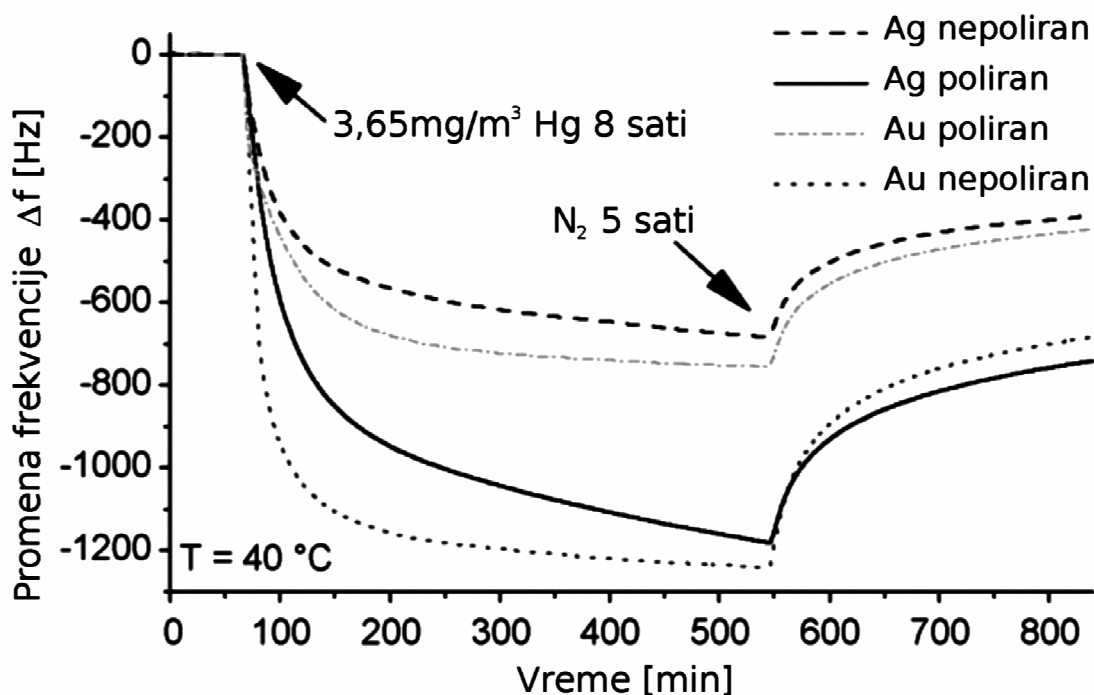
Tab. 4.1 Uticaj različitih hemikalija na ponašanje piezo senzora.
Preuzeto iz [36].

Supstanca	Koncentracija	Promena frekvencije [Hz]
H ₂ O	100% RH	24
H ₂ O	82% RH	2
H ₂ O	67% RH	0
CO	50 ppm	0
CH ₄	100%	0
CH ₄	4%	0
H ₂ S	25 ppm	0
H ₂ S	10 ppm	0
SO ₂	20 ppm	0
SO ₂	20 ppm + 75% RH	0
NO ₂	25 ppm	0
NO ₂	5 ppm	0
Cl ₂	5 ppm	9
Cl ₂	1 ppm	0
Hg	0.06 ppm	50

promeni rezonantne učestanosti kvarcnog kristala pri adsorpciju žive. Površina kvarcnog kristala je prekrivena tankim slojem zlata koji služi kao adsorbent za živu. Šematski prikaz izvođenja ovakvog senzora dat je na Sl. 4.2 [35]. Adsorpcija žive menja ukupnu masu kristala a time i njegovu rezonantnu učestanost. Ponašanje rezonantne učestanosti piezo senzora dato je jednačinom Saurbreja (Sauerbrey) [35]:

$$\Delta f = -\alpha f_0^2 \frac{\Delta m}{A} \quad (4.1)$$

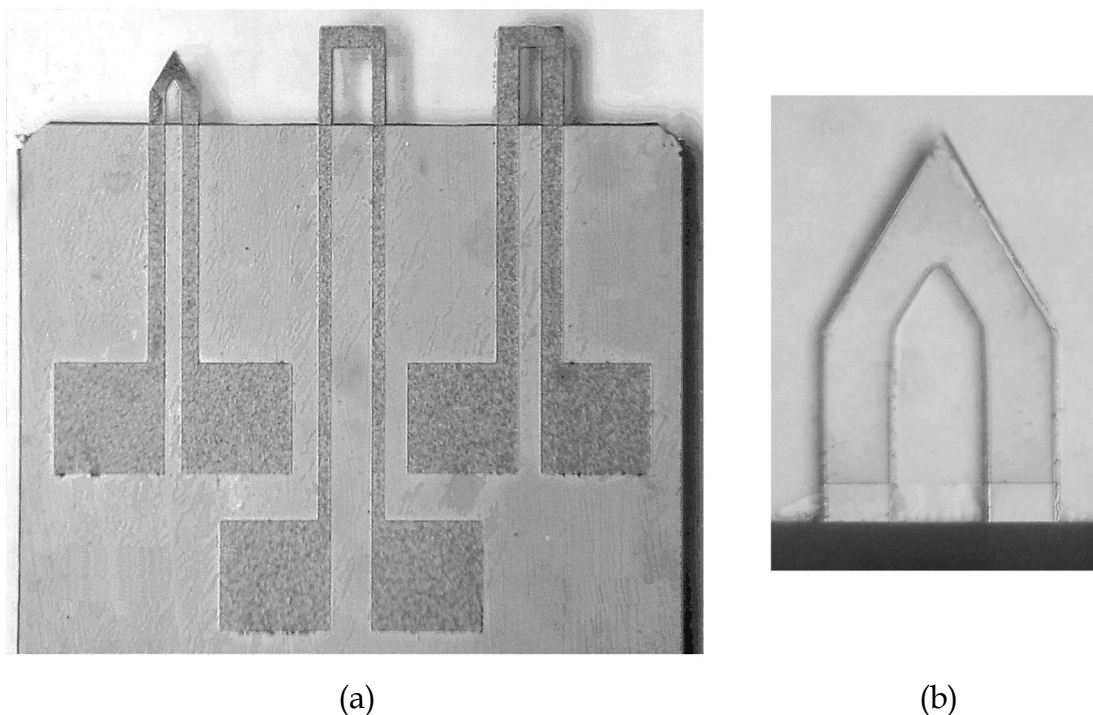
gde je $\alpha = 2.3 \times 10^{-6}$ [cm² Hz g], f_0 je sopstvena učestanost kvarcnog kristala i $\Delta m/A$ je površinska gustina mase adsorbovane žive data u [g/cm²]. S obzirom



Sl. 4.4 Odziv piezo senzora pri adsorpciji žive za različite vrste površina.
Preuzeto iz [37].

da osetljivost senzora zavisi od kvadrata sopstvene učestanosti (4.1), povoljnije je koristiti kristale sa većom sopstvenom učestanošću tj. sa manjom masom. Sa druge strane, manja masa znači i tanji kristal što može dovesti u pitanje njegovu mehaničku stabilnost. Zato se najčešće koriste kristali sa sopstvenom učestanošću od 5 do 20 MHz [35].

Ovakav senzor žive se prvi put pojavljuje u radu autora Šid i Tejlor, 1974. godine [36]. Autori daju odgovor piezo senzora za male i velike koncentracije žive, Sl. 4.3 (a) i (b) respektivno. Za male koncentracije senzor pokazuje skoro linearnu zavisnost promene frekvencije od koncentracije dok za velike koncentracije ulazi u zasićenje. Isti autori daju i uticaj različitih hemikalija koje se mogu pojaviti u atmosferi a mogu ometati tačnost senzora Tab. 4.1. Iz ove tabele se može dobro videti osobina selektivnosti kod adsorpcionih senzora sa tankim slojem zlata. Senzor je osim na živinu paru osetljiv još samo na veliku koncentraciju vlage u atmosferi.

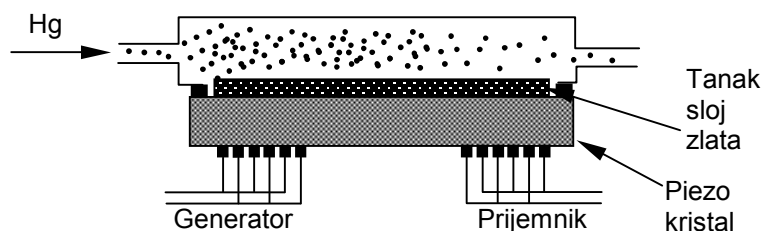


Sl. 4.5 Fotografija izrađenih mikro gredica od zlata na silicijumskom supstratu. (a) Izgled različitih izvođenja zlatnih mikro gredica (b) detalj vrha trougaone gredice. Preuzeto od autora Z. Đurić i saradnici [38].

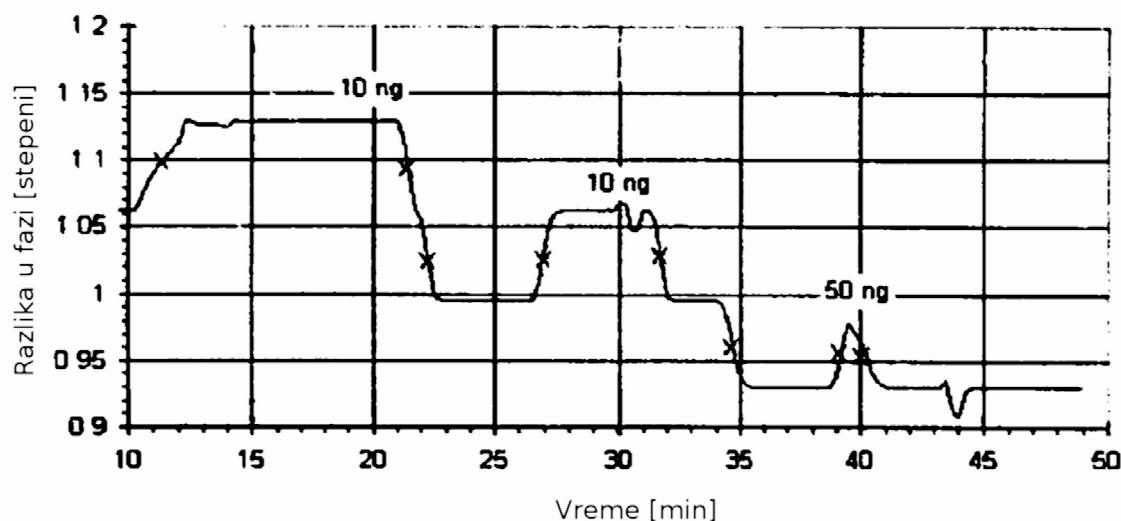
Autori Sabri i ostali daju odgovor piezo senzora napravljenog sa aktivnim slojem od srebra i zlata na poliranom i nepoliranom supstratu tj. supstratima sa različitom površinskom hrapavošću, Sl. 4.4 [37]. Uopšteno se osetljivost ove vrste senzora može proceniti na vrednosti između 0.7 i 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [35] dok se reverzibilnost rada senzora postiže ugradnjom mikro grejača koji služi da ugrije površinu senzora i na takav način otpari nakupljenu živu.

4.4.2 Senzor sa mikro gredicom

Senzor sa mikro gredicom je po principu funkcionisanje sličan piezo senzoru. Mikro gredica ima sopstenu učestanost koja zavisi od materijala i geometrijskih parametara konstrukcije. Sa jedne strane vibrirajućeg dela gredice nanosi se tanak sloj zlata koji služi kao adsorbent za živu. Adsorpcija žive na površini mikrogedice menja rezonantnu učestanost što može da se detektuje merenjem

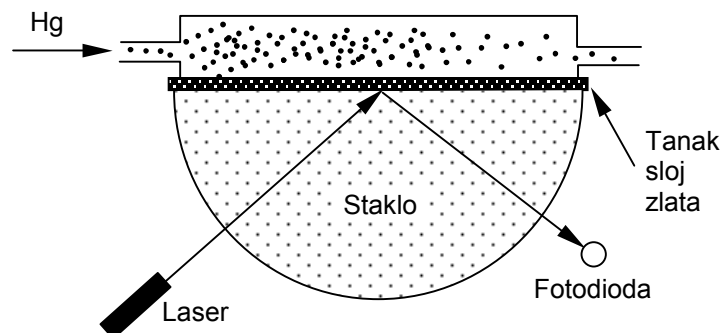


Sl. 4.6 Šematski izgled principa funkcionisanja senzora žive sa akustičnim talasima. Preuzeto iz [35].



Sl. 4.7 Odgovor SAW senzora na dodavanje količine od 10 ng žive u mernu komoru u vremenskom trenutku 20 min i u vremenskom trenutku 30 min. Količina od 50 ng žive je dodata u rastvor u trenutku 40 min ali je reakcija senzora bila veoma slaba što ukazuje na saturaciju zlatnog sloja. Sensor reaguje na dodavanje malih količina žive u rastvor ali odgovor nije vremenski stabilan. Preuzeto iz [39].

amplitude oscilacija. Autori Z. Đurić i saradnici daju predlog konstrukcije mikrogredice za detekciju žive [38]. Fabrikovane gredice na silicijumskom supstratu date su na Sl. 4.5. Gredice su oslobođene od silicijumskog supstrata u procesu fotolitografije i nagrzanjem u rastvoru kalijum hidroksida (KOH). Merna gredica konačno je napravljena samo od sloja SiO₂ i tankog spaterovanog sloja zlata.

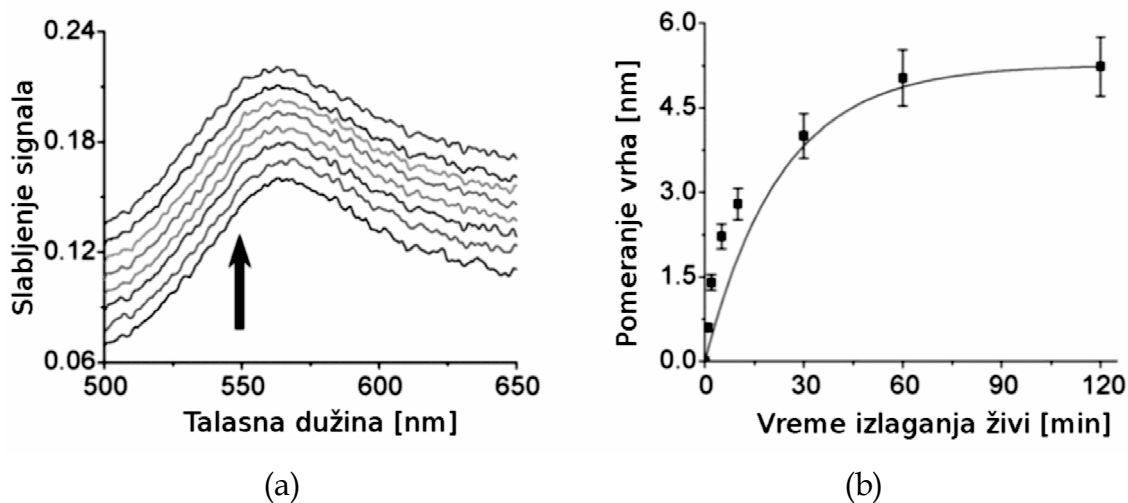


Sl. 4.8 Plazmonski sensor za detekciju žive. Prisustvo adsorbovane žive menja učestanost plazmonske rezonanse tankog sloja zlata. Preuzeto iz [35].

4.4.3 Senzor sa površinskim akustičnim talasima

Ova vrsta senzora se zasniva na vremenskom kašnjenju između referentnog talasa i talasa koji prolazi kroz sredinu izloženu uticaju određene hemikalije. Na Sl. 4.6 dat je šematski prikaz funkcionisanja SAW (Surface Acoustic Wave) senzora, kako se oni nazivaju u literaturi na engleskom jeziku [35]. Jedan kraj senzora je povezan sa transponderom tj. generatorom akustičnog signala, dok je drugi kraj povezan sa prijemnikom koji beleži faznu razliku između mernog i referentnog signala. SAW senzori rade na višim učestanostima nego piezo senzori ili senzori sa mikro gređicom i zbog toga imaju veću osetljivost. U zavisnosti od materijala od kog je napravljen talasovod ovi senzori mogu biti osetljivi na različite hemikalije. Za potrebe detekcije žive kao materijal talasovoda koristi se tanak sloj zlata. Ova tehnika se može koristiti za detekciju žive ne samo u vazduhu tj. gasovima već i u tečnostima [39].

U jednom praktičnom izvođenju senzor je radio na 91 MHz učestanosti i mogao je da detektuje 10 ng/ml žive u vodenom rastvoru, ali to je još uvek pet puta više od dozvoljenog limita za vodu za piće prema zakonu u SAD, Sl. 4.7 [39].

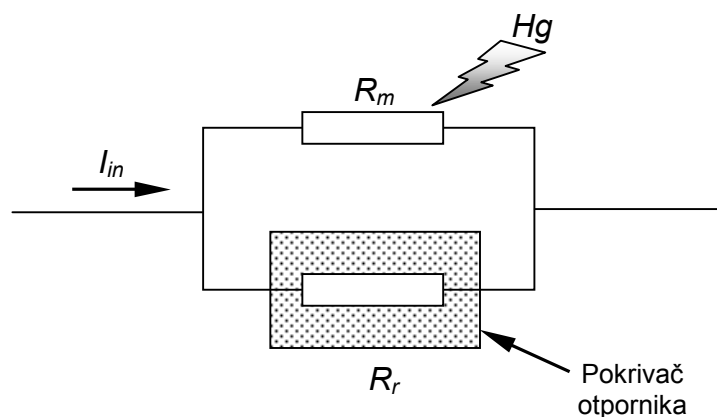


Sl. 4.9 *Odgovor plazmanskog senzora sa nanočesticama. (a) Zavisnost apsorpcije elektromagnetnog zračenja na nanočestičnom prahu tokom adsorpcije žive. Krive su snimljene u trenucima vremena 0, 1, 2, 5, 10, 30, 60 i 120 minuta, odozdo na gore. (b) Zavisnost vrha apsorpcije elektromagnetnog zračenja na nanočestičnom prahu od vremena izlaganja živinoj pari. Preuzeto iz [40].*

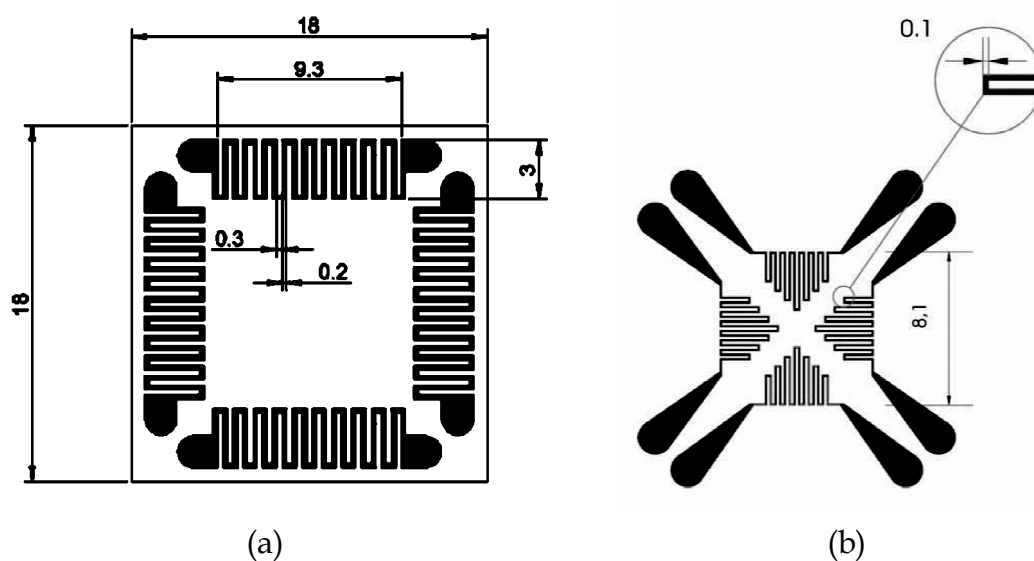
4.3.4 Senzor sa površinskim plazmonima

Rezonansa površinskih plazmona može biti iskorišćena za detekciju raznih hemikalija pa između ostalog i žive. Princip funkcionisanja ovakve vrste senzora se zasniva na merenju refleksije monohromatskog talasa od metalnog sloja u uslovima totalne refleksije. Za slučaj detekcije žive, metalni sloj bi bio napravljen od zlata. Moguće je iskoristiti i bimetalnu strukturu na površini senzora stavljajući slojeve zlata i srebra jedne preko drugih. Ovo poboljšava osetljivost metode jer srebro ima oštiji vrh plazmonske rezonanse dok sloj zlata služi da adsorbuje atome žive a takođe i da zaštiti sloj srebra od hemijske degradacije. Šematski prikaz funkcionisanja ovakve vrste senzora dat je na Sl. 4.8 [35].

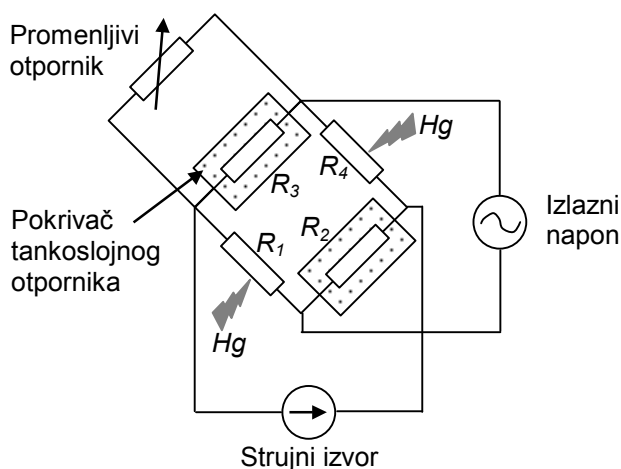
Druga mogućnost za upotrebu plazmonske rezonanse je da se umesto tankog sloja iskoristi prah nanočestica nanetih na površinu koja se izlaže adsorpciji živine pare. Autori Vang i ostali [40] daju primer takvog senzora za živu napravljenog pomoću nanočestica zlata nanesenih na supstrat od stakla. Adsorpcija žive pomera vrh apsorpcije elektromagnetnog zračenja koje pada na nanočestični prah Sl. 4.9.



Sl. 4.10 Šematski izgled adsorpcionog senzora sa dva otpornika napravljena od tankog zlatnog sloja. I_{in} je radna struja, R_m je merni otpornik i R_r je referentni otpornik. Preuzeto iz [35].



Sl. 4.11 Različiti dizajn senzora predložen od strane autora Mazzolai i saradnici [44]. Senzor se sastoji od četiri tankoslojna otpornika koji se povezuju u strukturu Vitstonovog mosta. Sve dimenzije su u milimetrima a debljina zlatnog sloja je 200 nm. (a) supstrat je staklo (b) supstrat je PCB (štampana ploča).

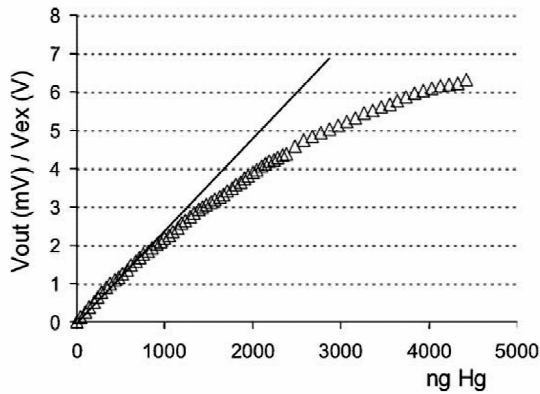


Sl. 4.12 Četiri tankoslojna otpornika su povezani u Vitstonov most pri čemu su dva unakrsna otpornika pokriveni a druga dva slobodni za adsorpciju živine pare. Promenljivi otpornik se može dodati u spoljnjem kolu senzora radi kompenzacije malih razlika u otpornosti meandara. Preuzeto iz [45].

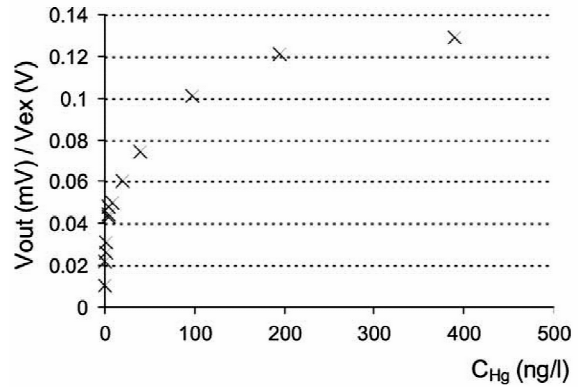
4.4.5 Senzor zasnovan na promeni otpornosti tankog sloja

Kod ove vrste senzora uglavnom se radi sa tankim slojem zlata zbog najvećeg afiniteta koji živa ima za adsorpciju prema zlatu [35]. Rađeni su pokušaji i sa metalnim slojevima drugih materijala, najčešće srebra. Funkcionisanje senzora se zasniva na promeni električne otpornosti tankog sloja pri adsorpciji žive. Po prvi put ovaj efekat je pokazan još 1972. godine [41]. Autori se razilaze po pitanju fizičkog mehanizma promene otpornosti pri adsorpciji žive. Jedni smatraju da se radi o promeni otpornosti nastaloj kao posledica povećanog rasejanja provodnih elektrona na površini tankog sloja [35][47] dok drugi smatraju da je uzrok povećanja otpornosti stvaranje površinskog amalgama između žive i zlata [34].

Da bi se izbegao uticaj temperaturnih fluktuacija na odziv senzora, može se raditi sa dva tankoslojna otpornika pri čemu je jedan od njih merni a drugi



(a)



(b)

Sl. 4.13 Odgovor senzora koji predlažu Mazzolai i saradnici [44]. (a) Pri izlaganju malim količinama živine pare koja se ubrizgava u komoru senzora, (b) pri protoku gasa preko senzora sa određenom koncentracijom žive. V_{out} je izlazni napon senzora, V_{ex} je ulazni napon senzora.

referentni, Sl. 4.10. U ovakvoj situaciji promena ukupne otpornosti je povezana sa promenom otpornosti mernog tankog sloja relacijom [35]:

$$\Delta R = \frac{R_m R_r}{R_m + R_r} - \frac{(R_m + \Delta R_m) R_r}{(R_m + \Delta R_m) + R_r} \approx \Delta R_m \frac{R_r}{R_m + R_r} = \frac{\Delta R_m}{2} \quad (4.2)$$

gde je ΔR ukupna promena otpornosti mosta, ΔR_m promena otpornosti mernog tankog sloja, R_m otpornost mernog tankog sloja i R_r otpornost referentnog tankog sloja. Pri izvođenju relacije uzeto je u obzir da u realnom slučaju $\Delta R_m \ll R_m$ tj. promena otpornosti mernog tankog sloja je mnogo manja od same otpornosti sloja. Konačno uz pretpostavku da su tankoslojni otpornici fabrikovani sa istom početnom otpornošću tj. $R_r = R_m$, dolazi se do poslednjeg izraza u (4.2). Na ovom principu napravljen je komercijalni uređaj firme Jerome iz SAD [42].

Senzor u strukturi Vitstonovog mosta

Autori Mazzolai i saradnici [44] daju predlog različitih konstrukcija adsorpcionog živinog senzora zasnovanog na promenljivoj otpornosti tankog zlatnog sloja. Oni koriste četiri otpornika povezana u strukturu Vitstonovog mosta. Na Sl. 4.11 date su strukture predložene u radu [44].

Da bi struktura Vitstonovog mosta imala maksimalnu osetljivost potrebno je da dva od četiri otpornika budu pokriveni i zaštićeni od spoljne atmosfere, dok druga dva ostaju dostupni za adsorpciju živine pare. Šematski prikaz ovakve strukture dat je na Sl 4.12.

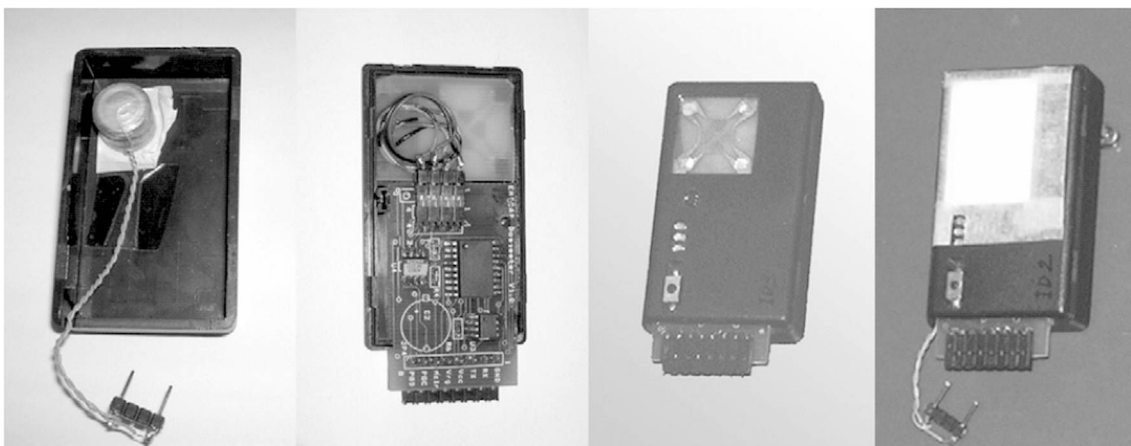
Izlazni napon Vitstonovog mosta zavisi od ulaznog napona i otpornosti sva četiri otpornika [46]:

$$U_{out} = \left(\frac{R_1}{R_1 + R_2} - \frac{R_3}{R_3 + R_4} \right) U_{in}. \quad (4.3)$$

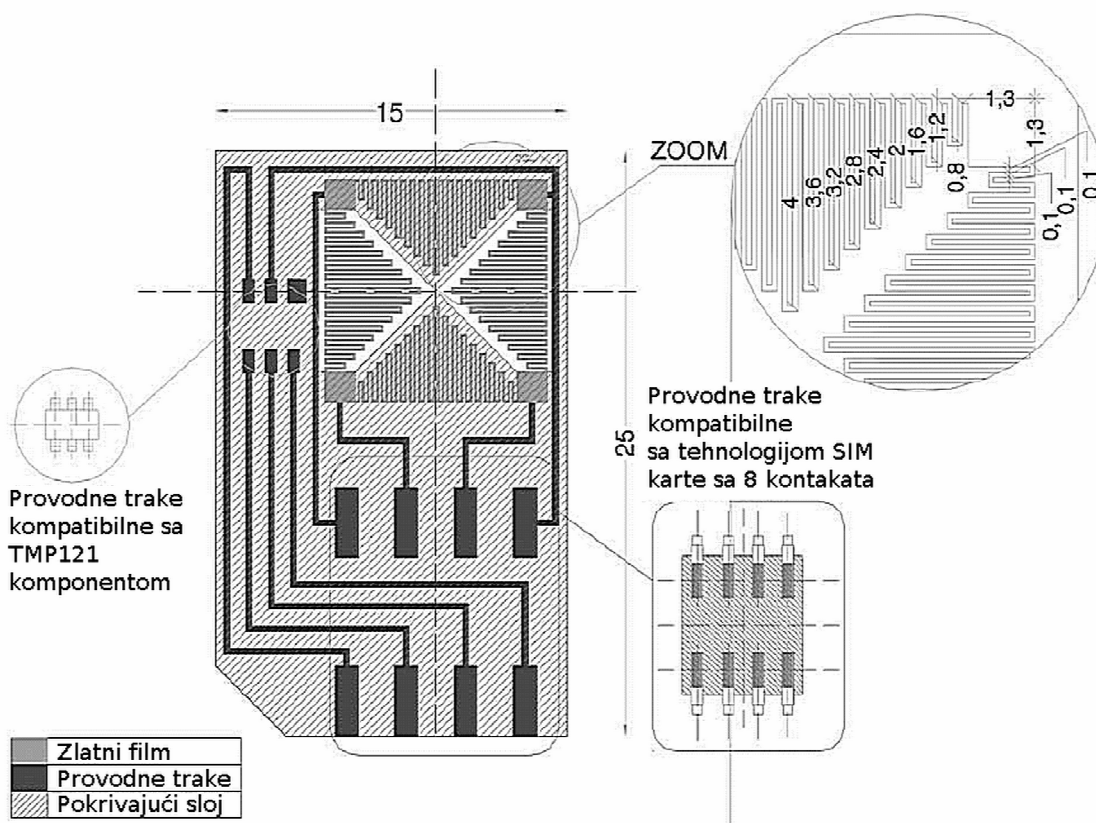
Za slučaj da su svi otpornici isti tj. $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R$ a dva dijagonalna se menjaju za ΔR pri adsorpciji žive $R_1 = R + \Delta R$ i $R_4 = R + \Delta R$ i pod uslovom da je $\Delta R \ll R$, formula (4.3) za izlazni napon će se redukovati na:

$$U_{out} = \frac{\Delta R}{2R} U_{in} \quad (4.4)$$

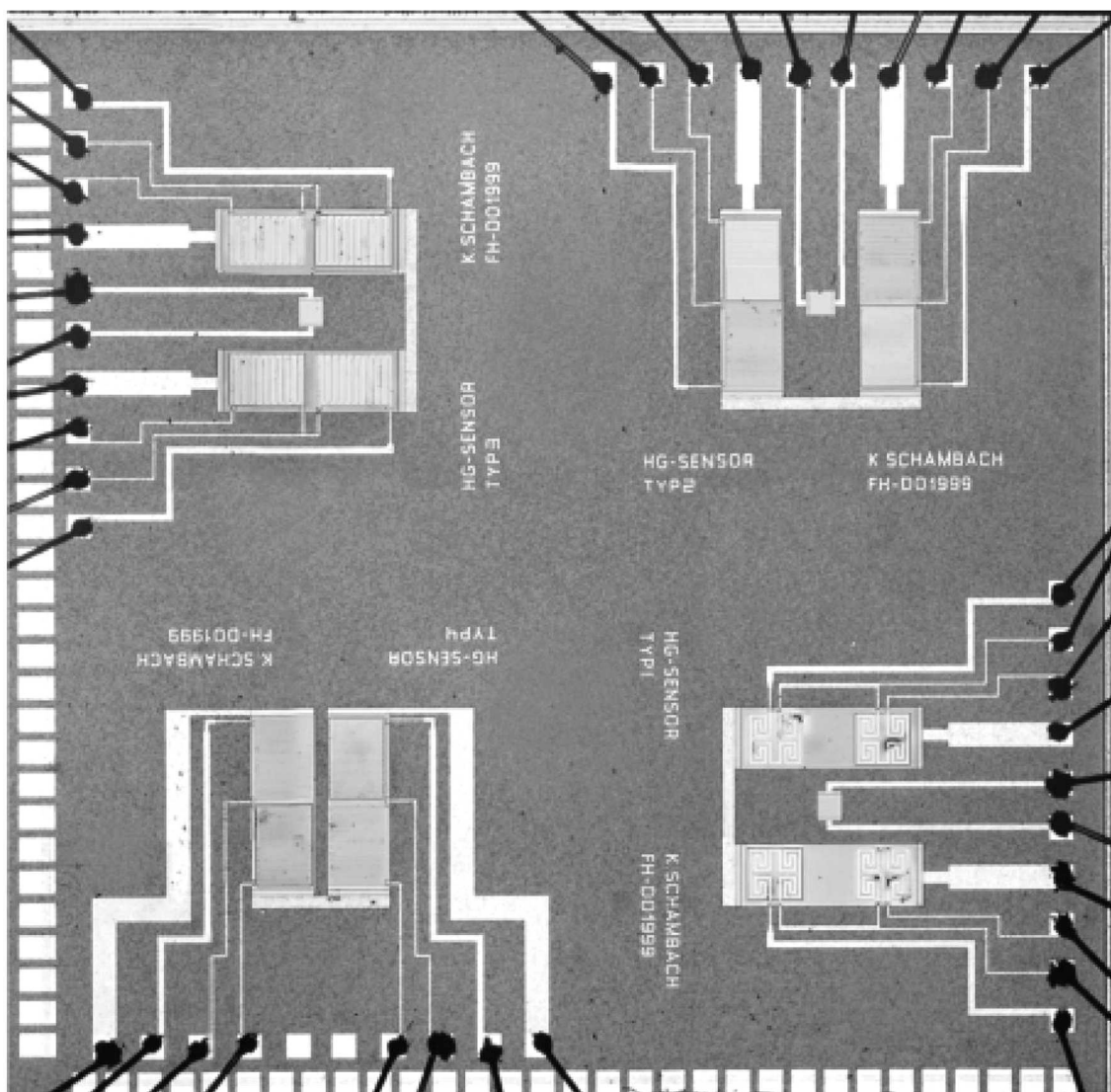
Mazzolai i saradnici dobijaju sledeći odgovor za predložen senzor izložen pari elementarne žive Sl. 4.13 [44]. Autori primećuju da u početku adsorpcije izlazni napon senzora pokazuje skoro linearno ponašanje, Sl. 4.13(a). Za dovoljno velike količine žive adsorbovane na površini, senzor ulazi u saturaciju, Sl. 4.13(b).



Sl. 4.14 Izgled kompletnog rešenja za merenje koncentracije atmosfere žive [47]. S leva na desno: zadnja strana kutije sa baterijom, unutrašnjost merača sa senzorom i kontrolnom elektronikom, prednja strana merača bez difuzionog filtera, konačni izgled prototipa.

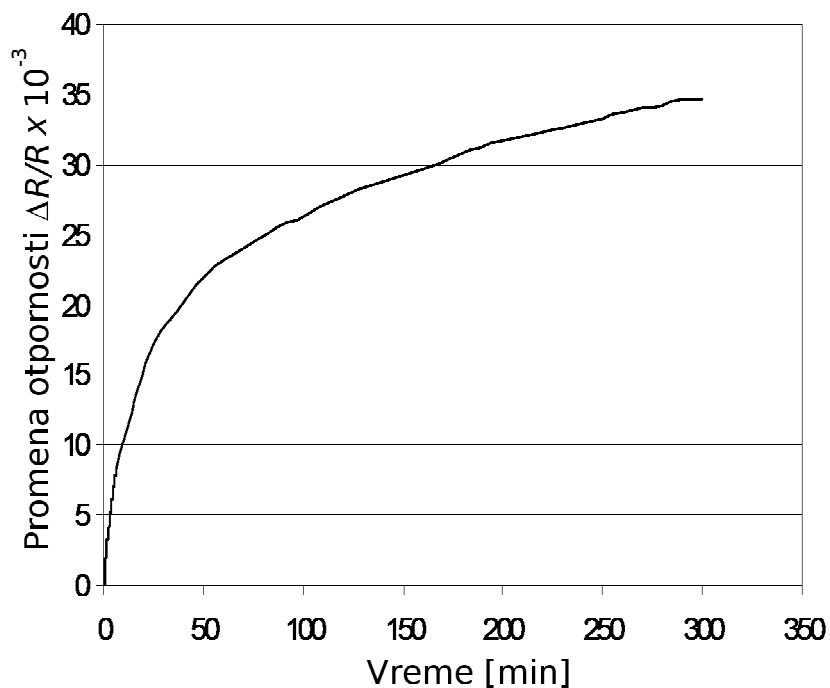


Sl. 4.15 Senzor žive fabrikovan na pločici formata standardne SIM kartice (kartice za mobilnu telefoniju). Sve dimenzije su u milimetrima. Preuzeto iz V. Raffa i saradnici [42].

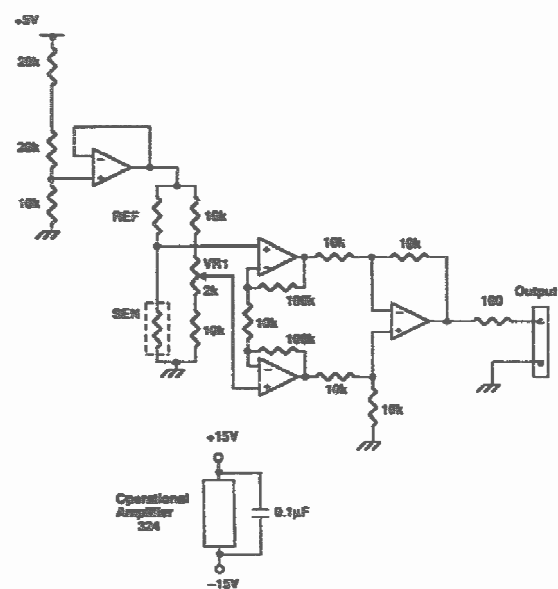


Sl. 4.16 Fotografija zabondovanih čipova senzora sa četiri različita tipa senzora.
Preuzeto iz disertacije K. Schambach [34].

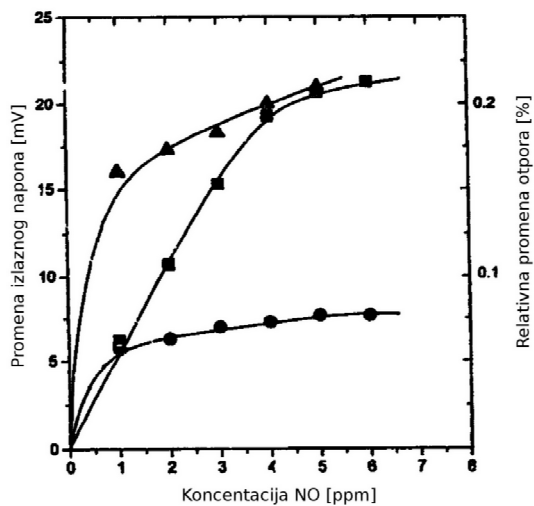
Zasnovano na radovima koje su objavili Mazzolai [44] i V. Raffa [42] autori Mattoli i saradnici konstruišu samostalni modul za merenje žive na principu difuzionog uzorkovanja Sl. 4.14 [47]. Difuziono uzorkovanje se zasniva na principu objašnjenom od strane autora R. H. Brown [48] i predstavlja jedan od načina kontinualnog očitavanja adsorpcionog senzora žive. Senzor žive korišćen u meraču žive datom na Sl. 4.14 urađen je na keramičkom supstratu pomoću planarne tehnologije integrisanih kola. To je detaljno objašnjeno u radu V. Raffa [42] i prikazano na Sl. 4.15.



Sl. 4.17 Odgovor senzora razvijenog u tezi K. Schambach [34][49] na izlaganje živinoj pari koncentracije $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$.



(a)



(b)

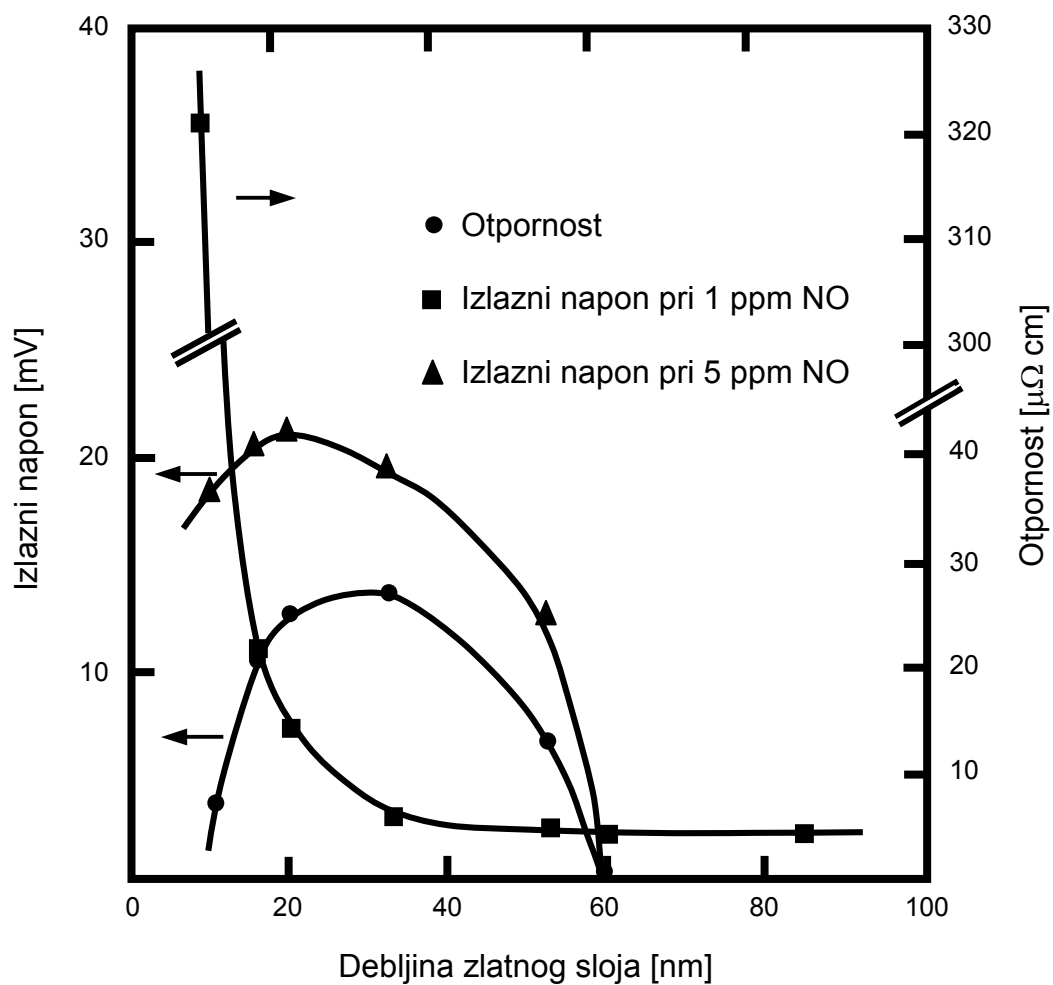
Sl. 4.18 (a) Šematski prikaz električne veze predloženog senzora za detekciju NO, (b) odziv senzora na različite koncentracije NO pri temperaturama 100 (krug), 150 (kvadrat) 200 (trougao) °C. Preuzeto od Toda i saradnici [50].

Autor K. Schambach navodi u svojoj doktorskoj disertaciji (Nemačka, 2002. god.) različite konstrukcije senzora žive, Sl. 4.16 [34]. U okviru te teze isprobani su različiti modeli dizajna i razvijena je prateća elektronika za očitavanje rezultata merenja. Za sve isprobane geometrije zajedničko je da su sposobne da detektuju koncentraciju žive od $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i ispod toga što je i bio cilj s obzirom da se ova vrednost u Nemačkom zakonu propisuje kao maksimalna koncentracija trenutnog izlaganja ljudi u toku radnog vremena, Sl. 4.17.

Detekcija NO pomoću istog senzora

Zanimljivo je da Toda i saradnici potvrđuju da se ista vrsta senzora upotrebljena za živinu paru može iskoristiti i za detekciju azotovih oksida, pre svega azot-monoksida tj. NO [50]. Azotovi oksidi se razvijaju na povišenim temperaturama i pri sagorevanju različitih hemikalija. Postojanje azotovih oksida može biti indikacija požara ili prisustva visokih temperatura. Funkcionisanje senzora se takođe odvija na povišenim temperaturama, između 100 i 200 °C. Na Sl. 4.18 (a) data je električna šema veze četiri otpornika senzora u Vitstonov most zajedno sa pratećom elektronikom dok je na Sl. 4.18 (b) dat odziv senzora za različite koncentracije azot monoksida na temperaturama od 100 , 150 i 200 °C.

Interesantno je da Toda i saradnici pokazuju da postoji određena optimalna debljina tankog sloja pri kome je osetljivost senzora maksimalna, Sl. 4.19.



Sl. 4.19 Pri detekciji azot monoksida pokazuje se da postoji određena debljina tankog sloja zlata pri kojoj je izlazni napon maksimalan. Preuzeto iz Toda i saradnici [50].

5. Izrada

Čitav senzor napravljen je u okviru Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centar za mikroelektronske tehnologije i monokristale (IHTM-CMTM) i koristeći opremu koja je tamo raspoloživa. Senzor je napravljen u tzv. planarnoj tehnologiji koja se koristi u mikroelektronici za izradu integrisanih kola.

Osnova za izradu senzora je pločica od monokristalnog silicijuma debljine 380 μm i prečnika 3 in (75 mm). Ostali parametri pločice su dati u Tab. 5.1.

Svi tehnološki postupci koji su rađeni pri izradi senzora sumirani su na Sl. 5.1.

5.1 Oksidacija

Termalna oksidacija pločica je rađena da bi se dobio oksid na površini silicijuma procenjene debljine od 1,8 μm .

Pranje pločica pre oksidacije

Pločice su prane u pirani, što je smeša sumporne kiseline (H_2SO_4) (5 delova) i vodonik peroksida (H_2O_2) (1 deo) na temperaturi ključanje smeše tj. pločice su kuvane u navedenoj smeši u vremenskom trajanju od 10 min. Zatim su ispirane destilovanom vodom i ponovo kuvane, ovog puta u smeši hlorovodonične kiseline (HCl) (5 delova) i vodonik peroksida (1 deo) u vremenu od 4 min. Konačno su ispirane dejonizovanoj vodi.

Termalna oksidacija

Pločice su oksidisane na temperaturi 1100 $^{\circ}\text{C}$ u vremenu dva puta po pet sati do procenjene debljine oksida 1,8 μm . U istom procesu rađena je oksidacija 12 pločica, od toga 3 komada od proizvođača Shin Etsu (Japan) dvostrano polirane i 9 komada od proizvođača Wacker (Nemačka) jednostrano polirane.

Tab 5.1 Parametri monokristalnog silicijuma korišćenog za izradu senzora

Proizvođač	Wacker (Nemačka)
Poliranje	Jednostrano polirani Single Side Polished (SSP)
Prečnik	75 mm (3 in)
Debljina	$(380 \pm 15) \mu\text{m}$
Orijentacija	{100}
Dopiranje	<i>n</i> tip
Specifična otpornost	3-5 Ωcm

5.2 Nanošenje tankog sloja zlata

Tanak sloj zlata od koga treba da se formiraju provodnici na površini senzora nanešen je tehnologijom spaterovanja do procenjene debljine od 150 nm.

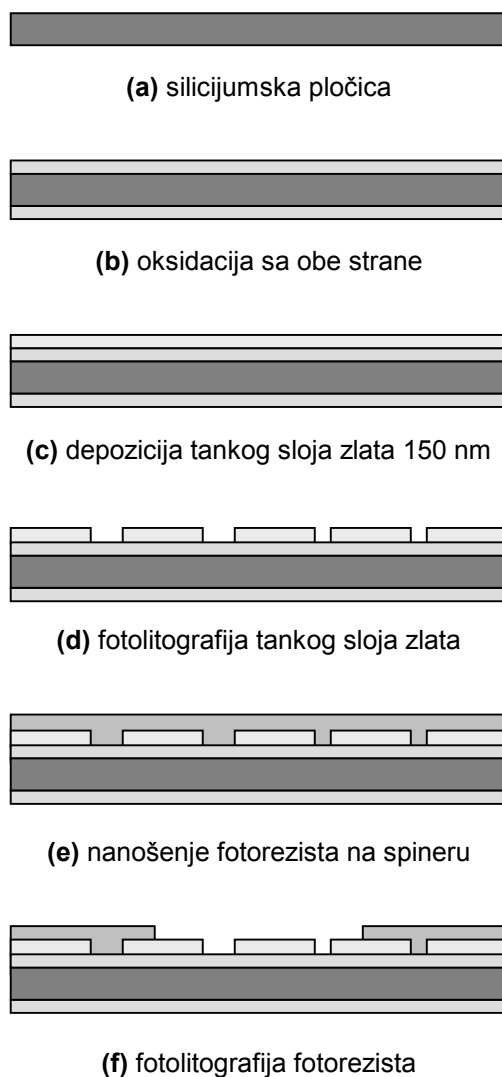
Pranje pločica pre spaterovanja

Pločice su kuvane u pirani, smeša H_2SO_4 (5 delova) i H_2O_2 (1 deo) u vremenu od 10 min, ispirane destilovanom vodom, zatim kuvane u smeši HCl (5 delova) i H_2O_2 (1 deo) u vremenu od 4 min i konačno ispirane u dejonizovanoj vodi.

Spaterovanje

U procesu je rađeno na jednoj Si pločici od 3 in i jednoj maloj kontrolnoj pločici za potrebe merenja debljine nanešenog sloja. U istom procesu se rade hrom (Cr) i zlato (Au). Hrom se koristi kao podsloj da bi pojačao adheziju zlata na silicijum dioksid. Sloj Cr-Au je urađen na uređaju Sputtersphere proizvođača Materials Research Corporation (MRC) iz SAD. Spaterovanje je obavljeno u modu radiofrekventnog (RF) spaterovanja. Za sloj hroma spaterovanje je bilo magnetronsko tj. pojačano magnetnim poljem stalnih magneta dok za spaterovanje zlata nije korišćeno magnetronsko spaterovanje zbog same

konstrukcije zlatne mete. Tehnološki parametri spaterovanja hroma i zlata su dati u Tab. 5.2. Debljina zlatnog sloja je izmerena na uređaju Talystep profilometar firme Taylor Hobson (Velika Britanija) i iznosi 150 nm dok je debljina hromnog podsloja procenjena na 10 nm bez direktnog merenja. Ova procena je bila moguća s obzirom na ranija merenja na hromnim slojevima različitih debljina i predpostavljajući linearnu zavisnost debljine spaterovanog sloja od vremena depozicije.



Sl. 5.1 Izgled tehnoloških postupaka pri izradi senzora.

Tab. 5.2 Parametri spaterovanja Cr-Au sloja

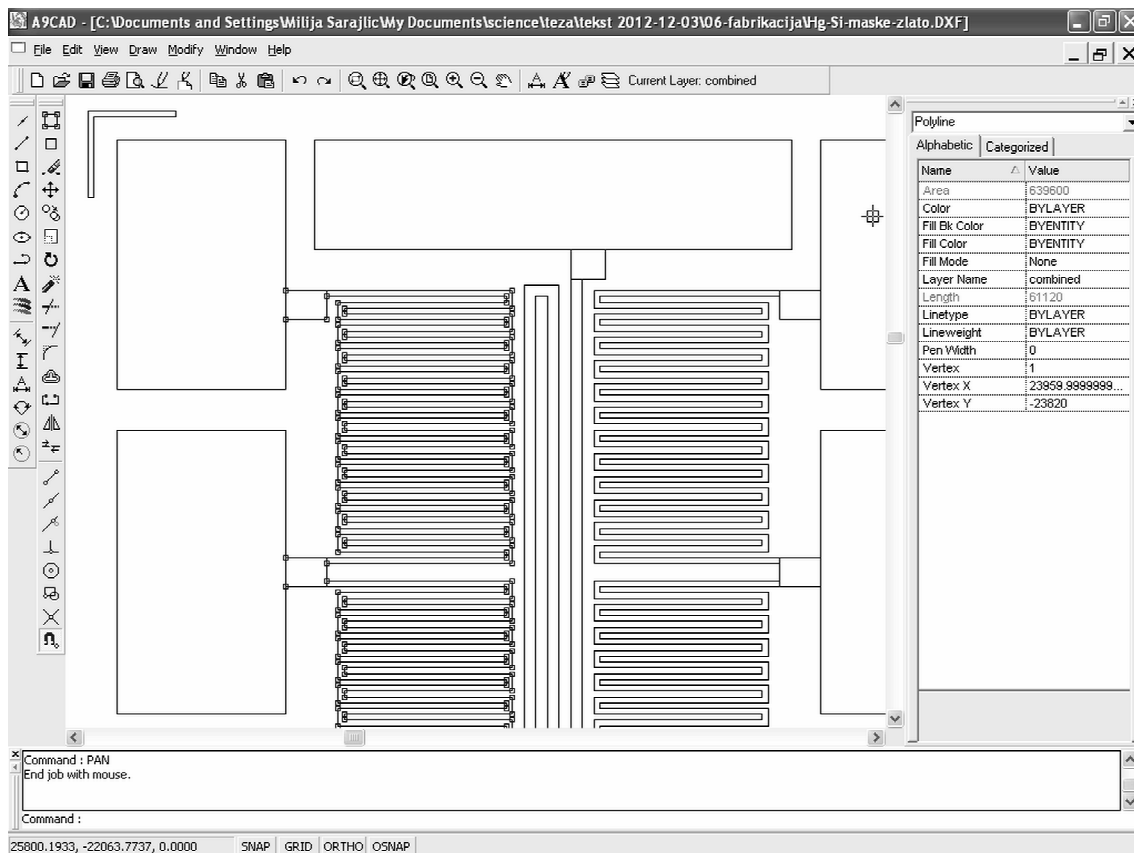
Parametri / Vrsta sloja	Cr	Au
Početni pritisak (vakuum)	$6,67 \times 10^{-4}$ Pa (5 μ torr)	$6,67 \times 10^{-4}$ Pa (5 μ torr)
Pritisak spaterovanja	0,667 Pa (5 mtorr)	0,93 Pa (7 mtorr)
Vreme spaterovanja	30 s	60 s
RF snaga spaterovanja	0,5 kW	1 kW
Napon spaterovanja (na meti)	110 V	3100 V
Reflektovana snaga	0 kW	0 kW
Položaj potenciomatra snage	1,37	4,72
Položaj kondenzatora za regulaciju reflektovane snage	1,5	5
Rastojanje između anode i katode	63 mm (2,5 in)	63 mm (2,5 in)

5.3 Projektovanje maski za foto litografiju

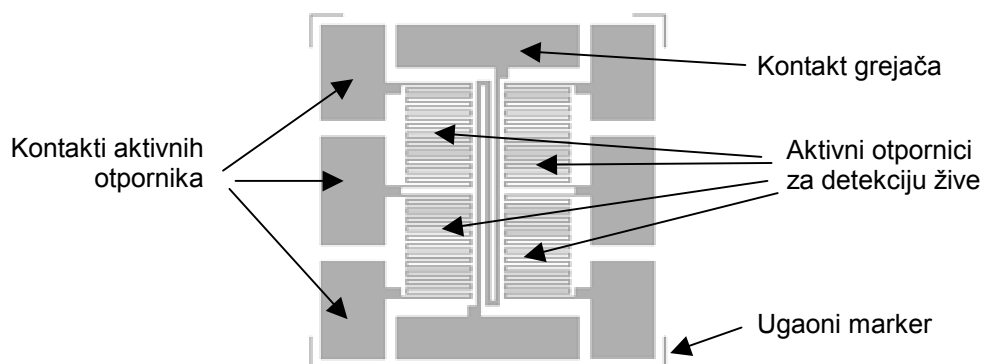
Maska za formiranje provodnih linija od metalnog sloja Cr-Au projektovana je pomoću softvera A9tech [51]. Ovaj softver daje fajlove u formatu *.dwg* i *.dxf* koji su originalni formati softverskog paketa AUTOCAD. Na ovakav način standardizovana je konverzija fajlova za crtanje u gerber format koji je originalni format mašine za izradu maski. Na Sl. 5.2 dat je izgled detalja maske za sloj Cr-Au u softveru A9tech.

Iz formata *.dxf* fajlovi su konvertovani u format *.gbr* (gerber), tj. format koji razume mašina za crtanje maski, uz pomoć softvera Gerber Wizard (Mühlhaus Hochfrequenztechnik, Nemačka) [52]. Na Sl. 5.3 dat je izgled maske za pojedinačni senzor žive. Isto ovako će izgledati sloj Cr-Au posle urađene fotolitografije. Na Sl. 5.3 označeni su delovi senzora, četiri meandra, grejač i padovi za bondovanje žičica.

5. Izrada



Sl. 5.2 Prozor softvera A9tech u kome su napravljene maske za fotolitografiju. Selektovana je polilinija meandra otpornika senzora.



Sl. 5.3 Izgled maske za fotolitografiju sloja Cr-Au za pojedinačni senzor. Istovremeno i izgled urađene strukture Cr-Au na senzoru.

Detaljne dimenzije maske za sloj Cr-Au na pojedinačnom senzoru date su na Sl. 5.4. Najmanja dimenzija na masci je širina provodnih linija meandara i iznosi 20 μm .

Na Sl. 5.5 dat je izgled projektovane maske za pokrivanje dva unakrsna otpornika dok druga dva ostaju otvorena i dostuna za adsorpciju živine pare. Sve dimenzije na Sl. 5.5 su u mikrometrima.

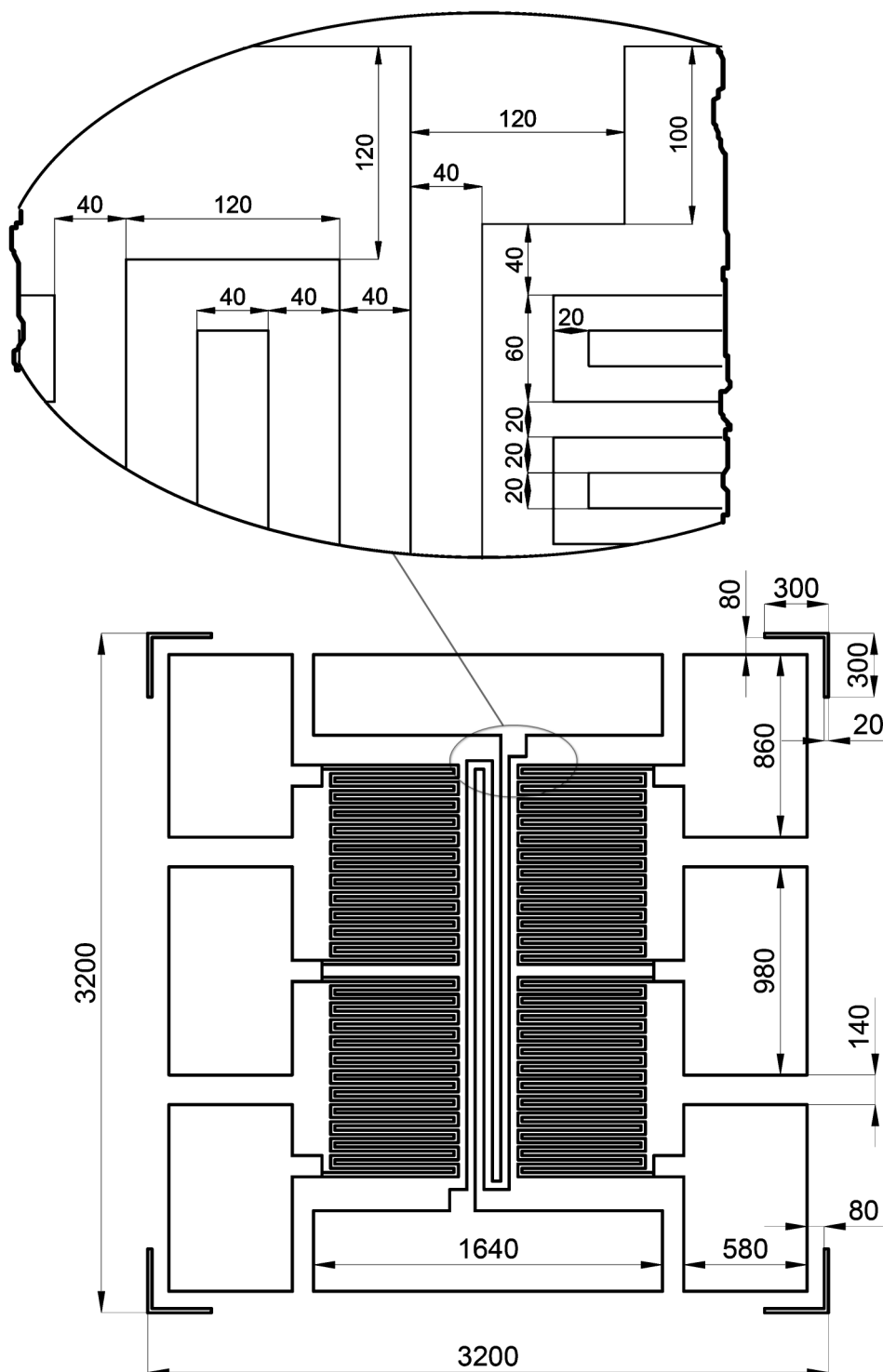
Na Sl. 5.6 dat je položaj repera za alajniranje maske za Cr-Au sloj sa maskom za fotorezist. Na Sl. 5.6 vidljiv je takođe i relativan položaj svih čipova senzora na silicijumskoj pločici od 3 in. Čipovi su urađeni u matrici 10x12 tj. 120 čipova na jednoj pločici. Na Sl. 5.7 dat je izgled i dimenzije repera na masci za Cr-Au sloj. Reperi su pravljeni po vertikalnoj liniji sa obe strane maske i označeni su kvadratićima 20 x 20 μm radi raspoznavanja. Na Sl. 5.8 date su detaljne dimenzije repera na masci za fotorezist. Na Sl. 5.9 dato je predviđeno uklapanje repera pri alajniranju jedne maske na drugu.

5.4 Izrada maske

Maska je urađena na fotoploči sa emulzijom, dimenzija 10 cm x 10 cm (4 in x 4 in) na uređaju Fotoploter (Miva Xenon Photoplotter - T3, Mivatec, Nemačka). Dimenzije su proverene na uređaju Laser Writer (Microtech, Italija). Dimenzije su bile tačne ali je ivica linija na emulzionoj masci dosta difuzna tj. ima prelaz od 2 do 3 μm . Detalji podešavanja fotoplotera su dati u Tab. 5.3.

Posle fotoplotera radi se razvijanje maske u trajanju od 5 min, razvijач je D-5 (Microchrome Technology HTA Enterprises, SAD) zatim se maska ispira u destilovanoj vodi u trajanju od 1 min, pa se potapa u fiksir F4 (Microchrome Technology HTA Enterprises, SAD) u trajanju od 5 min. Konačno se maska ispira 10 min pod mlazom tekuće vode, zatim se pere i ispira u destilovanoj i dejonizovanoj vodi i konačno se suši.

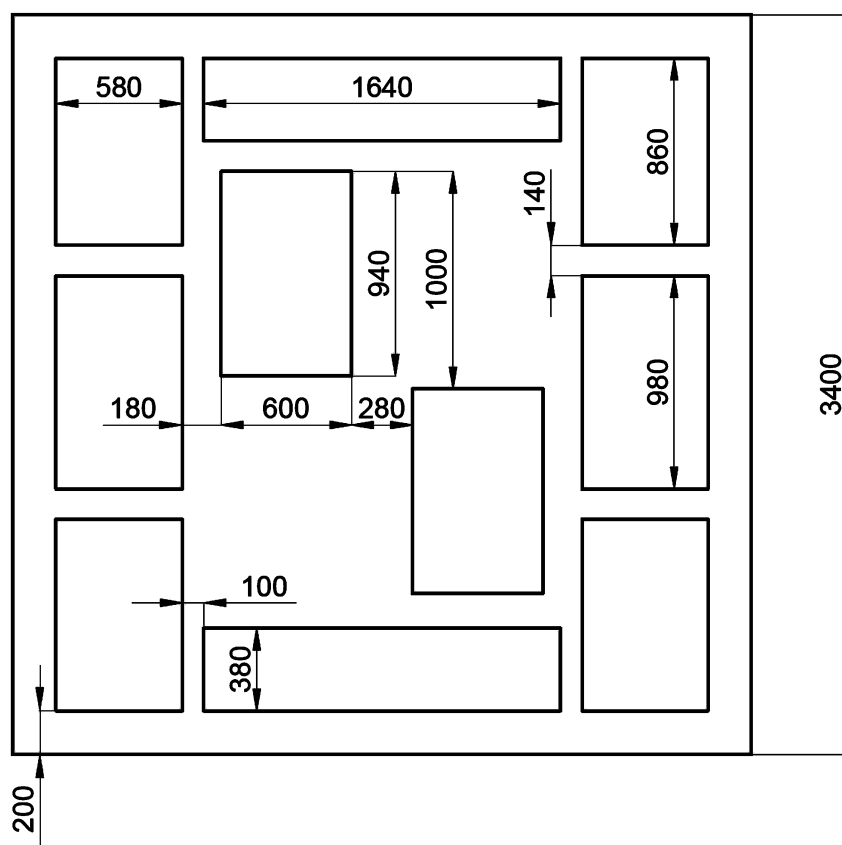
Posle ovih postupaka maska je spremna za upotrebu.



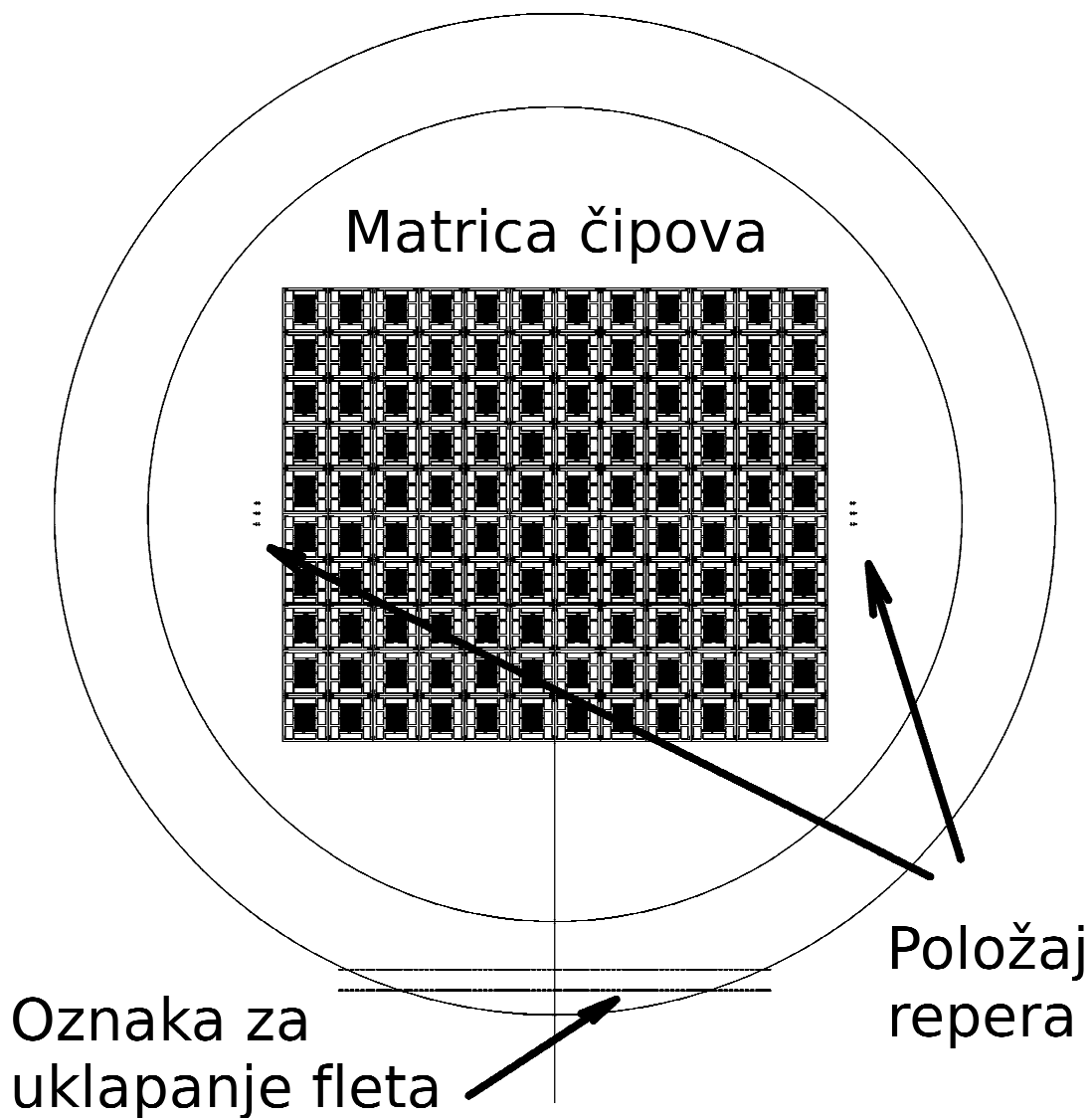
Sl. 5.4 Detaljne dimenzije maske za sloj Cr-Au. Sve dimenzije su u mikrometrima.

Tab. 5.3 Parametri podešavanja fotoplatera

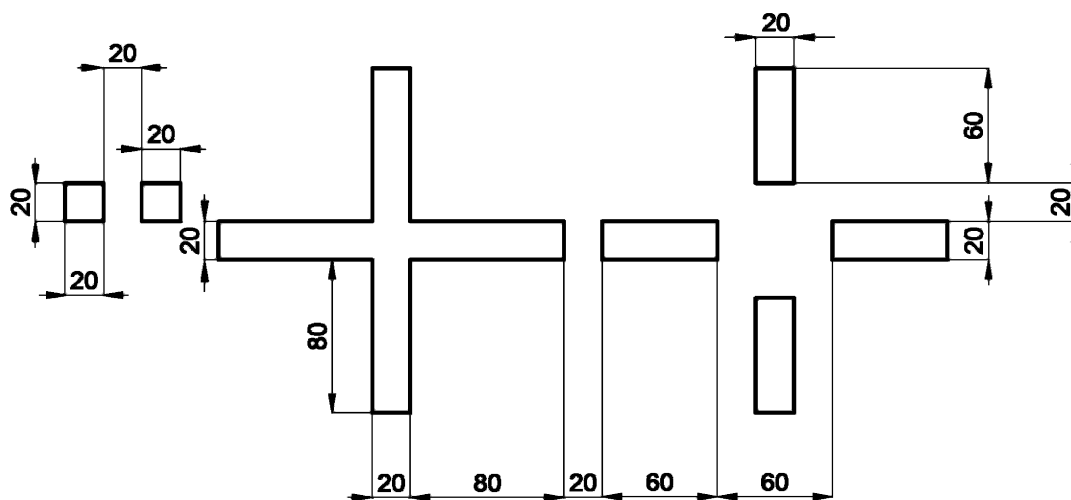
Parametar	Vrednost
Rezolucija (resolution)	Visoka (high)
Ekspozicija (exposure units)	99
Energija (energy)	Visoka (high)
Širina skena (scan strip)	10
Osvetljenost (brightness)	0
Preosvetljenost (overbrightness)	0
Visoka osvetljenost (high brightness)	110



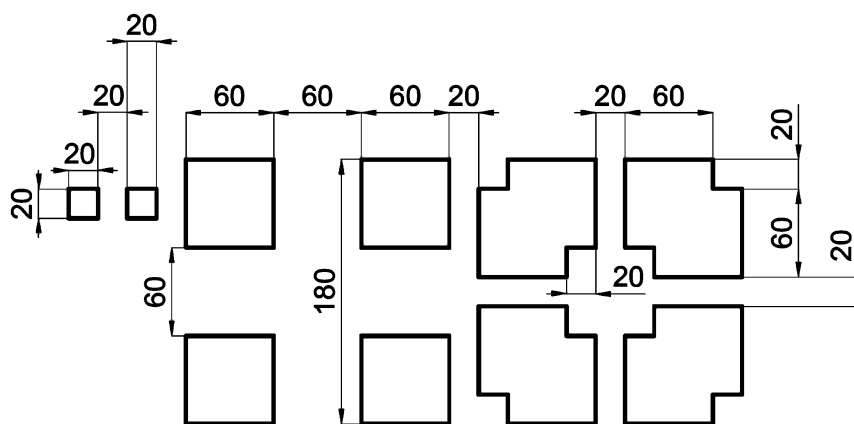
Sl. 5.5 Detaljne dimenzije maske za zaštitu unakrsnih otpronika na pojedinačnom senzoru. Sve dimenzije su u mikrometrima.



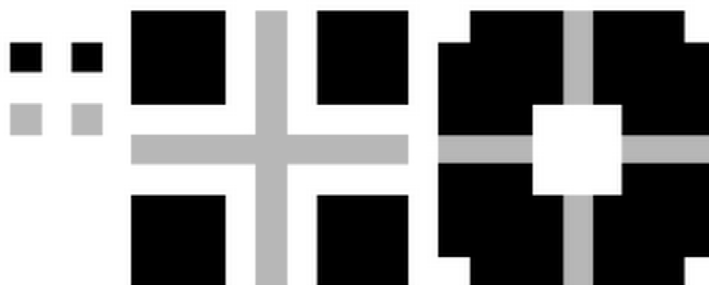
Sl. 5.6 Izgled maske za celu silicijumsku pločicu od 3 in. Vidljiv je realtivan položaj repera za alajniranje maske. Čipovi su grupisani u maticu 10x12 tj. 120 pojedinačnih čipova senzora na jednoj pločici.



Sl. 5.7 Detaljne dimenzije repera na masci za litografiju Cr-Au.
Sve dimanzije su u mikrometrima.



Sl. 5.8 Detaljne dimenzije repera na masci za litografiju fotorezista.
Sve dimanzije su u mikrometrima.



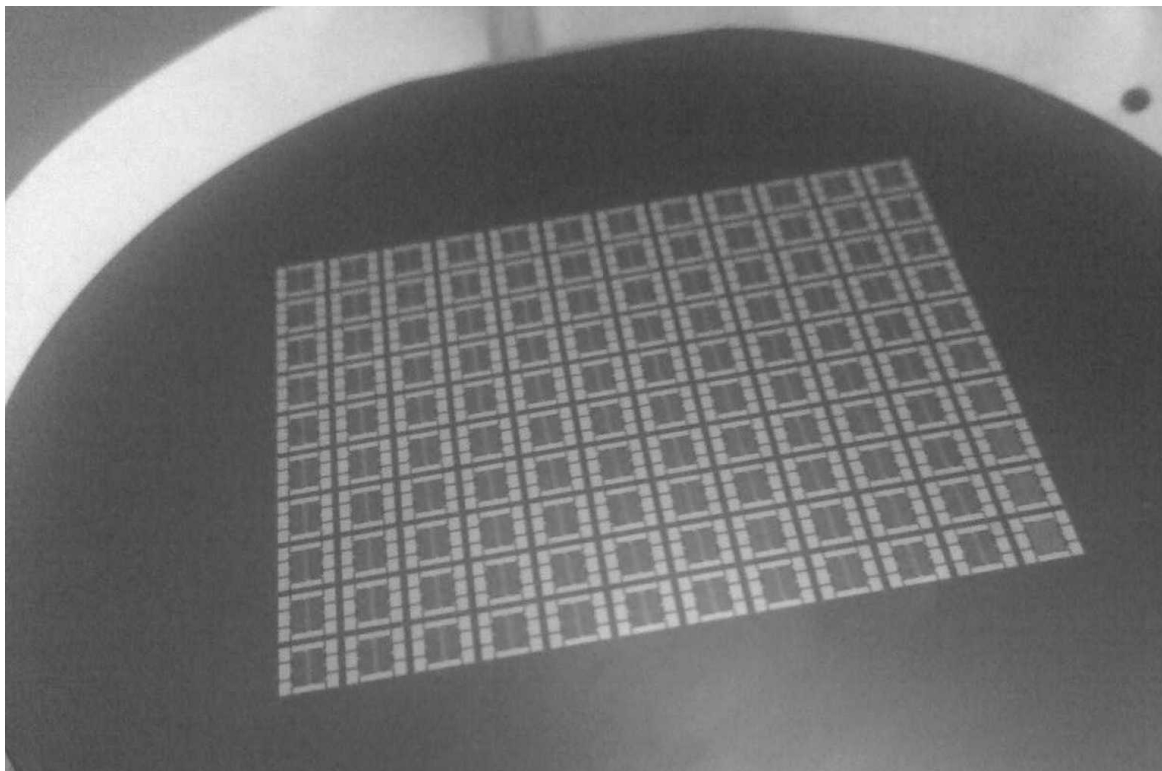
Sl. 5.9 Potreban položaj repera pri alajniranju maske za Cr-Au i maske za fotorezist. Siva boja odgovara reperima za Cr-Au masku dok crna odgovara reperima za masku za fotorezist.

5.5 Fotolitografija sloja Cr-Au

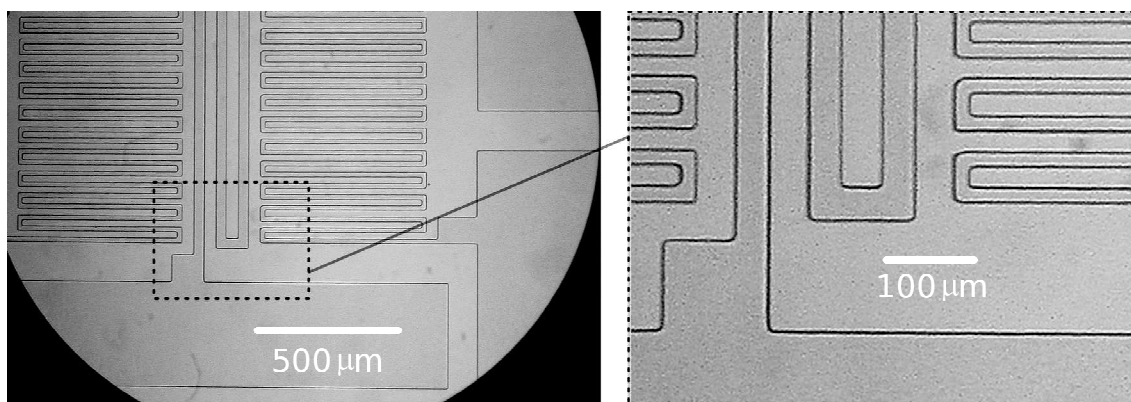
Na silicijumsku pločicu posle oksidacije i nanošenja tankog metalnog sloja Cr-Au nanešen je fotorezist AZ 1505-pozitiv (MicroChemicals, Nemačka) na uređaju Spinner (ST 143, Convac, Nemačka) pri broju obrtaja od 4000 min^{-1} u vremenskom trajanju od 30 sekundi. Fotorezist je sušen 15 min na temperaturi od $100 \text{ }^\circ\text{C}$ i dobijena je debljina $0,5 \text{ }\mu\text{m}$. Silicijumska pločica sa fotorezistom je izložena ultraljubičastom zračenju (živina lampa) na uređaju Double Sided Mask Alignment (EVG, Austrija) u vremenu 2 sekunde. Fotorezist je zatim razvijen u razvijaju D-5 (Microchrome Technology HTA Enterprises, SAD) u vremenu od 25 sekundi na sobnoj temperaturi i konačno je pečen 30 minuta na temperaturi od $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Zlato je nagrizzano u rastvoru za zlato, mešavina kalijum jodida i joda, (KI 4 g, I 1 g, 40 ml voda) u vremenu od 1 min i 30 s. Zatim je nagrizzano hrom u rastvoru za Cr (Ammonium cerium (IV) sulfate dihydrate, $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2 g; HNO_3 10 ml; 50 ml voda) u vremenu od 1 min i 30 s. Provodni vodovi su bili dobro definisani i dosta njih je izgledalo (vizuelnom proverom) bez prekida.

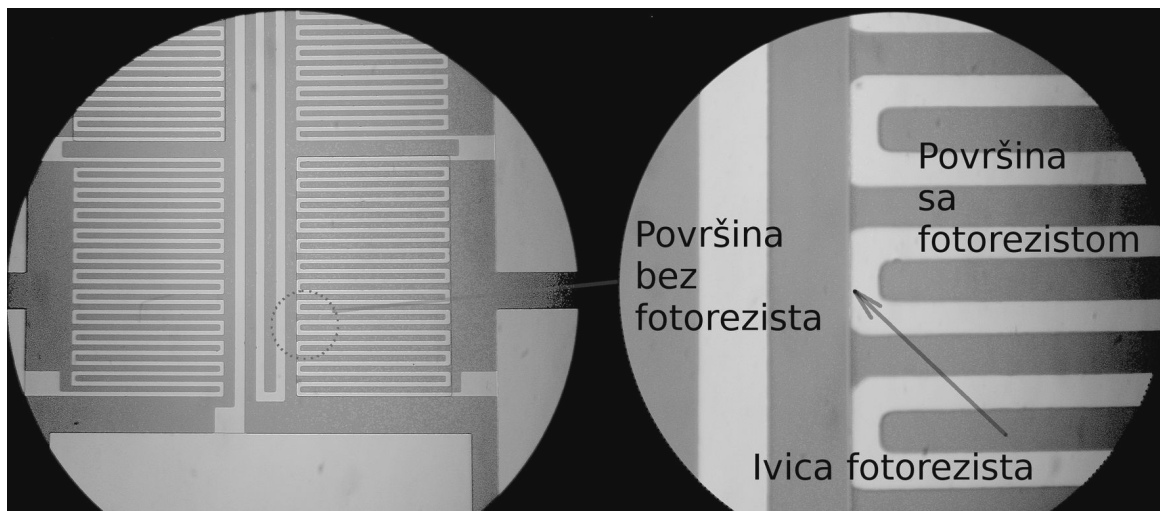
Fotografija silicijumske pločice posle urađene litografije zlata i hroma data je na Sl. 5.10. Vidljivi su čipovi senzora poređani u matricu 10×12 . Ukupno 120 čipova na jednoj pločici. Na Sl. 5.11 dati su detalji pojedinačnog čipa senzora posle urađene litografije zlata i hroma.



Sl. 5.10 Fotografija silicijumske pločice posle urađene litografije zlata i hroma.



Sl. 5.11 Fotografija detalja pojedinačnog čipa senzora posle urađene litografije zlata i hroma.



Sl. 5.12 Mikrofotografije površine pojedinačnog senzora posle odrađene litografije fotorezista.

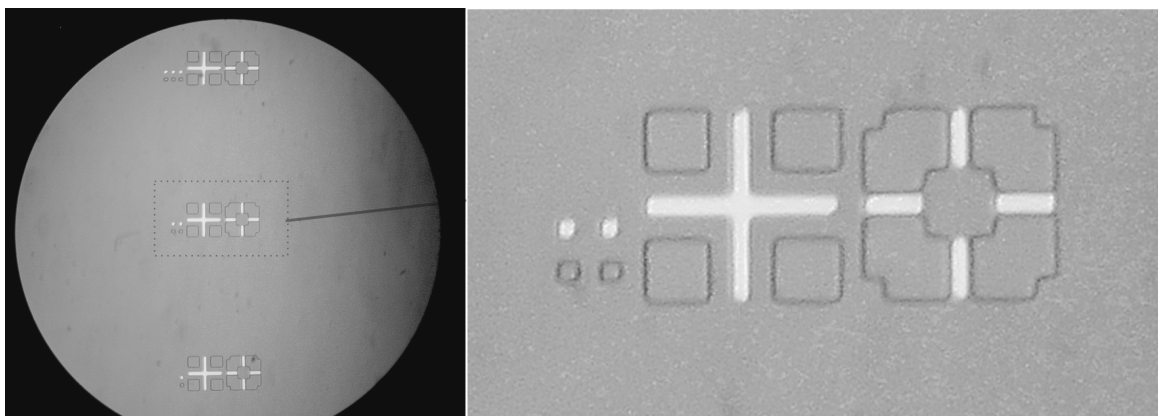
Slojna otpornost sloja Cr-Au merena je metodom četiri tačke na uređaju RIG Resistivity Test (A. & M. Fell Ltd, Velika Britanija) i dobijena je vrednost $(0,5 \pm 0,1) \Omega/\square$.

5.6 Litografija fotorezista

Tip fotorezista: AZ1505 pozitiv (MicroChemicals, Nemačka), nanešen na spinneru pri 4000 min^{-1} u vremenu od 30 s. Dobijena debljina fotorezista je $0,5 \mu\text{m}$ posle sušenja na $100 \text{ }^\circ\text{C}$ u vremenu od 15 min. Zatim 2 s ekspozicija na alajneru i razvijanje 25 s na sobnoj temperaturi. Konačno pečenje na $100 \text{ }^\circ\text{C}$ u vremenu od 30 min.

Na Sl. 5.12 data je mikroskopska fotografija detalja površine senzora gde se vidi prelaz sa površine pokrivena fotorezistom na površinu bez fotorezista.

Na Sl. 5.13 data je mikroskopska fotografija poravnatih repera posle fotolitografije sloja Cr-Au i fotorezista. Uporediti sa Sl. 5.9.



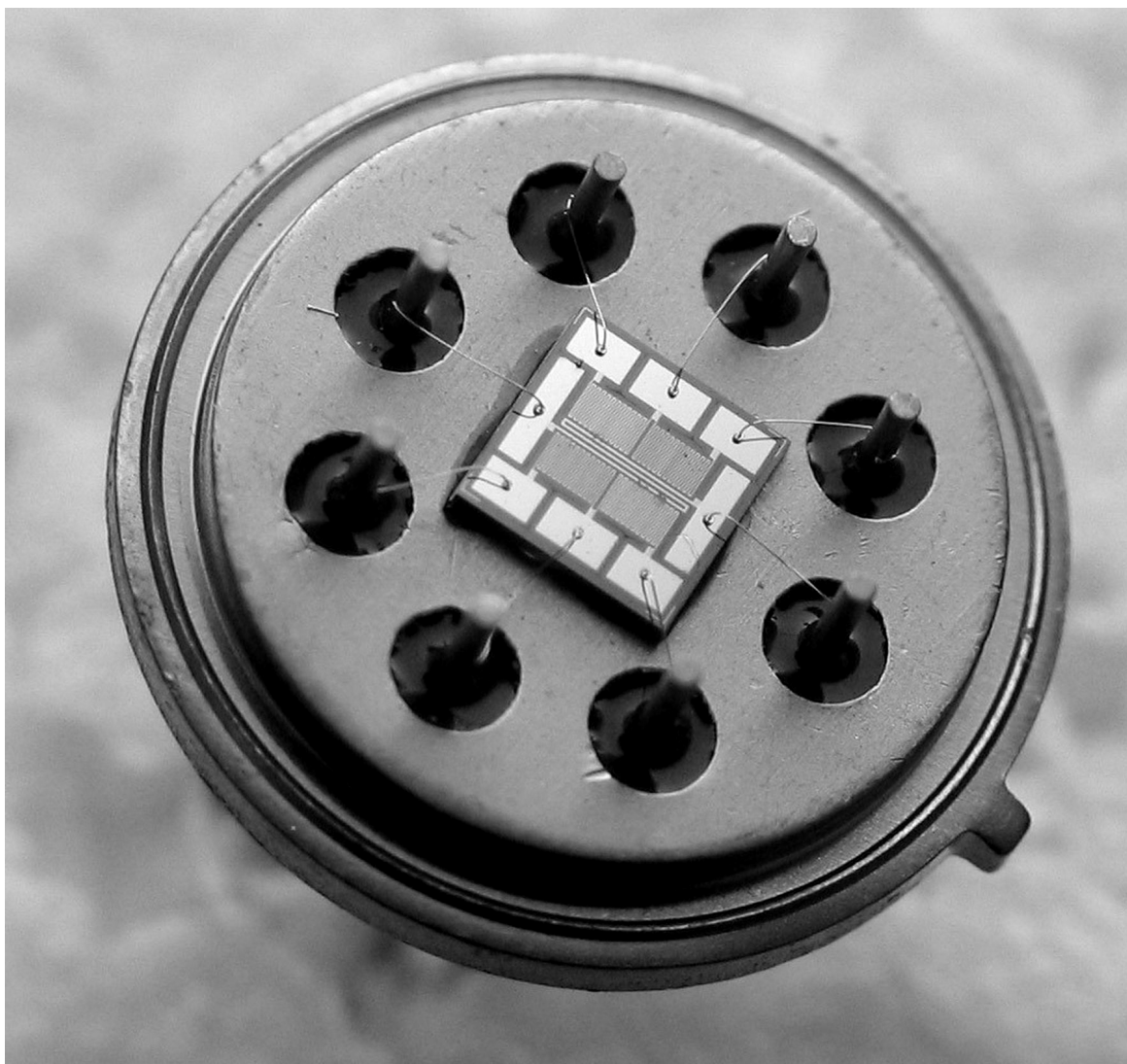
Sl. 5.13 Mikrofotografija rasporeda tri para poklopljenih repera (levo), i poklopljeni reperi u sedini (desno).

5.7 Merenje električnih osobina

Merenje električnih osobina senzora dok su još u pločici urađeno je na uređaju Prober (Model AP4, Karl Suss, Nemačka). Pokazalo se da električna otpornost otpornika i grejača jako zavisi od položaja probnih iglica na padovima kontakata. Ovo je stoga što strujnice na površini padova formiraju različite oblike u zavisnosti od položaja iglica.

Moguće rešenje je podebljavanje padova dodavanjem slojeva metala. Ovo dodaje tehnološke procese i komplikuje izradu senzora. Takođe, ukoliko bi dodat metal bio različit od zlata mogao bi se pojaviti još jedan problem a to je moguća pojava kontaktnog potencijala koja bi dodatno povećala početni ofset senzora.

Na ovom mestu je odlučeno da se silicijumska pločica sa sensorima iseče na pojedinačne čipove, da se ovi montiraju na kućište i zabonduju žičice na padovima tako da formiraju što simetričniju strukturu. Zatim izmeriti ofset pojedinačnih senzora.



Sl. 5.14 Fotografija izrađenog senzora živine pare.

5.8 Sečenje i pakovanje

Silicijumska pločica sa matricom senzora je isečena na pojedinače čipove na uređaju Dicing Saw (Model 602M, Micro Automation, General Signal, Velika Britanija). Jedan broj najboljih čipova je zabondovan na kućište pomoću skoč (Scotch) lepka koji je pečen sat vremena na temperaturi 120 °C. Ovaj lepak je električno neprovodan.

5. Izrada

Samo kućište je napravljeno od materijala kovar koji je specifična legura različitih metala. Bilo je potrebno izbeći pozlaćena kućišta da bi se izbegla adsorpcija živine pare na materijal van površine senzora. Kućište ima osam kontakata koji odgovaraju kontaktima padova na čipu senzora. Na Sl. 5.14 data je fotografija konačnog izgleda izrađenog senzora žive.

6. Testiranje

Senzor je testiran na aparaturi čiji je šematski prikaz dat na Sl. 6.1. Fotografija aparature sa označenim elementima data je na Sl. 6.2. Na Sl. 6.3 dati su pojedinačni elementi aparature fotografisani iz različitih uglova.

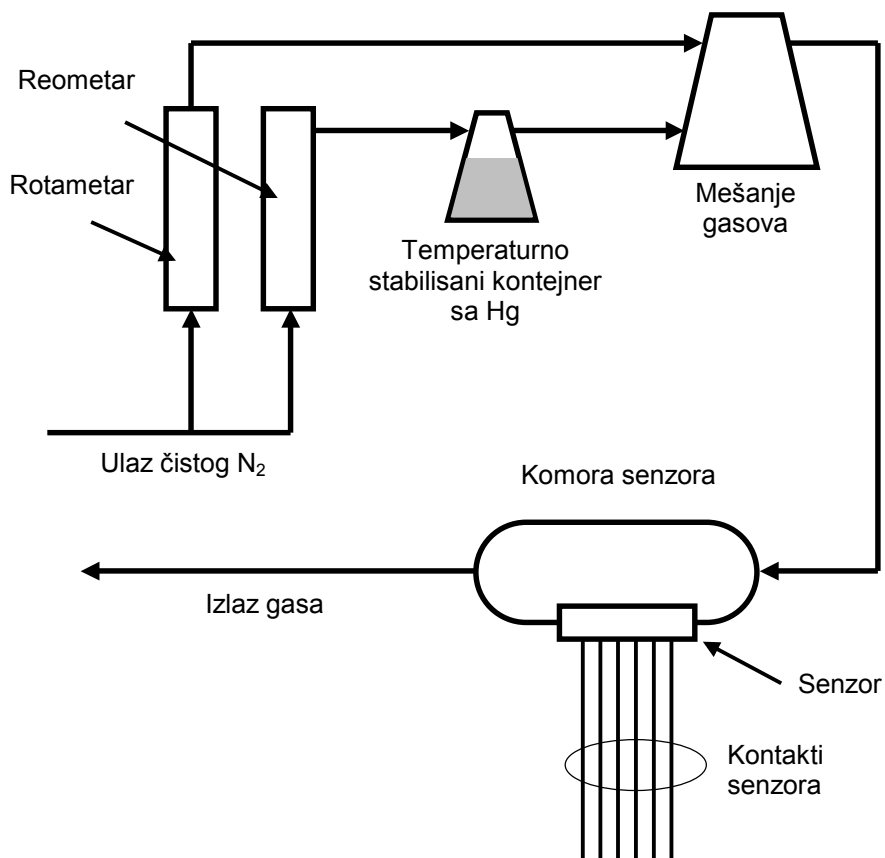
Aparatura se sastoji od dovoda čistog azota čistoće 5 devetki (99,999 %) koji se deli na dve grane. Jedna grana prolazi kroz rotametar (merač protoka) i odlazi direktno u balon za mešanje gasova. Druga grana prolazi kroz reometar (merač malih protoka gasa) a zatim kroz balon sa malom količinom tečne žive gde se čist azot meša sa živinom parom i iza toga dolazi u balon za mešanje gasova.

Reometar i rotametar su nezavisno kalibrisani i kalibracione krive su date na Sl. 6.4. Protok gasova je linearno povezan sa pokazivanjem instrumenata.

Balon za mešanje gasova ima svrhu da stvori homogenu smešu čistog azota i živine pare. Zapremina balona za mešanje je 2 litra. Negativna strana ovakvog pristupa stvaranju određene koncentracije živine pare je inercija aparature uzrokovana postojanjem balona za mešanje gasova. Međutim, kasnije će se u eksperimentima pokazati da senzor može jasno da vidi prelazne periode pri povećanju ili smanjenju koncentracije žive u aparaturi.

Posuda sa tečnom živom se nalazi u kadici u koju se može nasuti tečnost, najčešće voda sa ledom, da bi se dobilo temperaturno stabilisano kupatilo i da bi se snizila početna koncentracija žive koju protok azota odnosi sa sobom. Već ranije je pokazano, Pog. 2, da napon živine pare snažno zavisi od temperature. Ova osobina je iskorišćena da se dobije još jedna dimenzija kontrole koncentracije živine pare u aparaturi.

Iza balona za mešanje gasova, smeša živine pare i azota dolazi u komoru sa senzorom. Komora ima zapreminu od oko $0,1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ (0,1 litra) i omogućava direkto izlaganje senzora određenoj koncentraciji živine pare. Cela aparatura je dobro zadihtovana i nikakva curenja živine pare u atmosferu laboratorije nisu moguća.

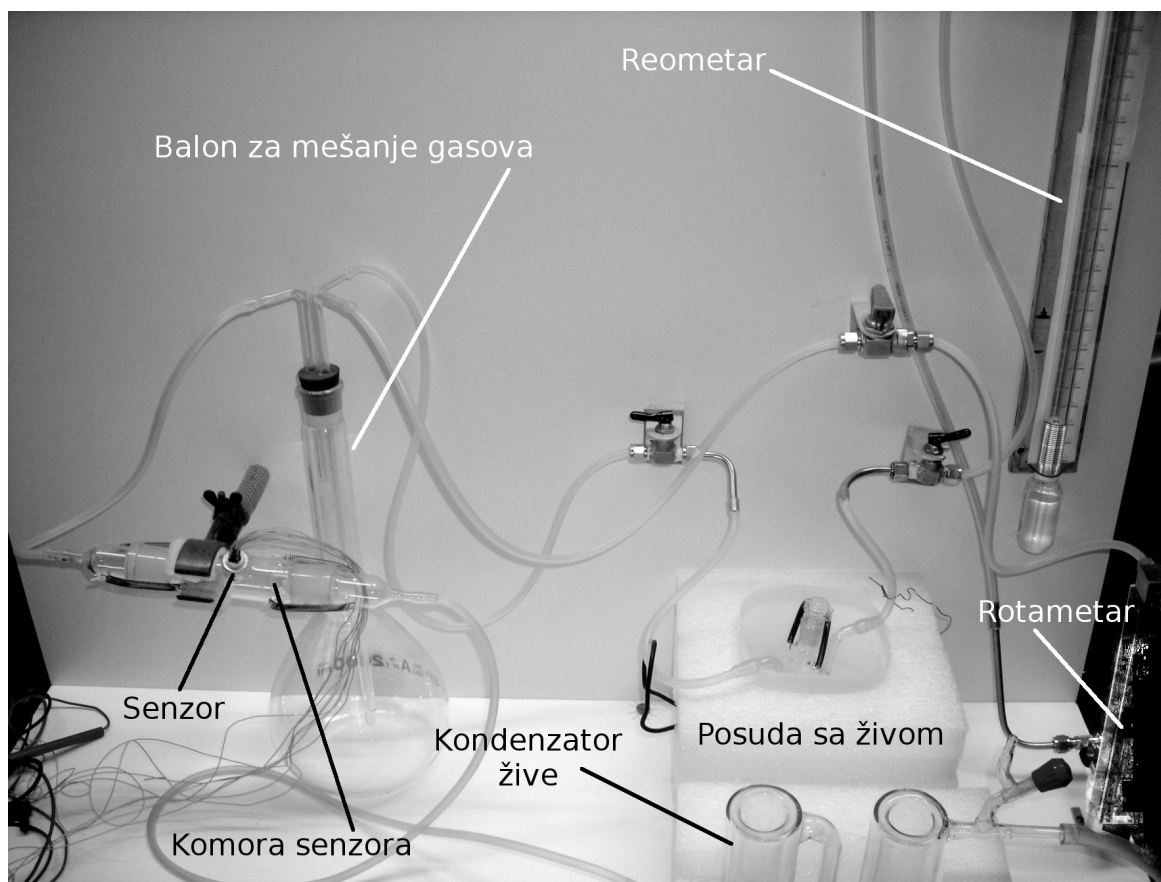


Sl. 6.1 Šematski prikaz aparature korišćene za testiranje senzora živine pare.

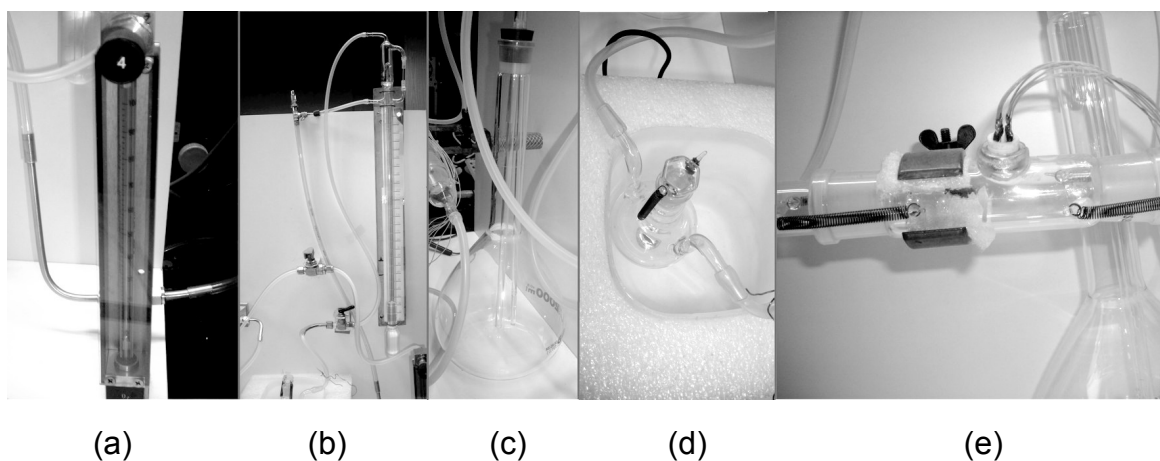
Na izlazu gasa iz aparature nalazi se kondenzator za sakupljanje tečne žive. To je posebna posuda u koju se sipa tečni azot (77 K, -196 °C) i sva živina para koja prolazi kroz kondenzator se na istom mestu pretvara u tečnost tako da gas koji izlazi iz aparature sadrži ponovo samo čist azot. Gas koji izlazi iz aparature vodi se pomoću creva u spoljašnju atmosferu takoda ništa od gasova koji su korišćeni u eksperimentu ne ostaje u atmosferi laboratorije. Na takav način sigurnost svih radnika u laboratoriji je obezbeđena.

Konačno, kontrola koncentracije živine pare se postiže kontrolom brzine protoka čistog azota kroz granu koja ide direktno u balon za mešanje i kroz granu koja prolazi kroz posudu sa živom. Odvojeno od ovoga, koncentracja se može kontrolisati menjanjem temperature kontejnera sa živom. Za relativno veće koncentracije korišćena je živa na sobnoj temperturi, dok za relativno niže

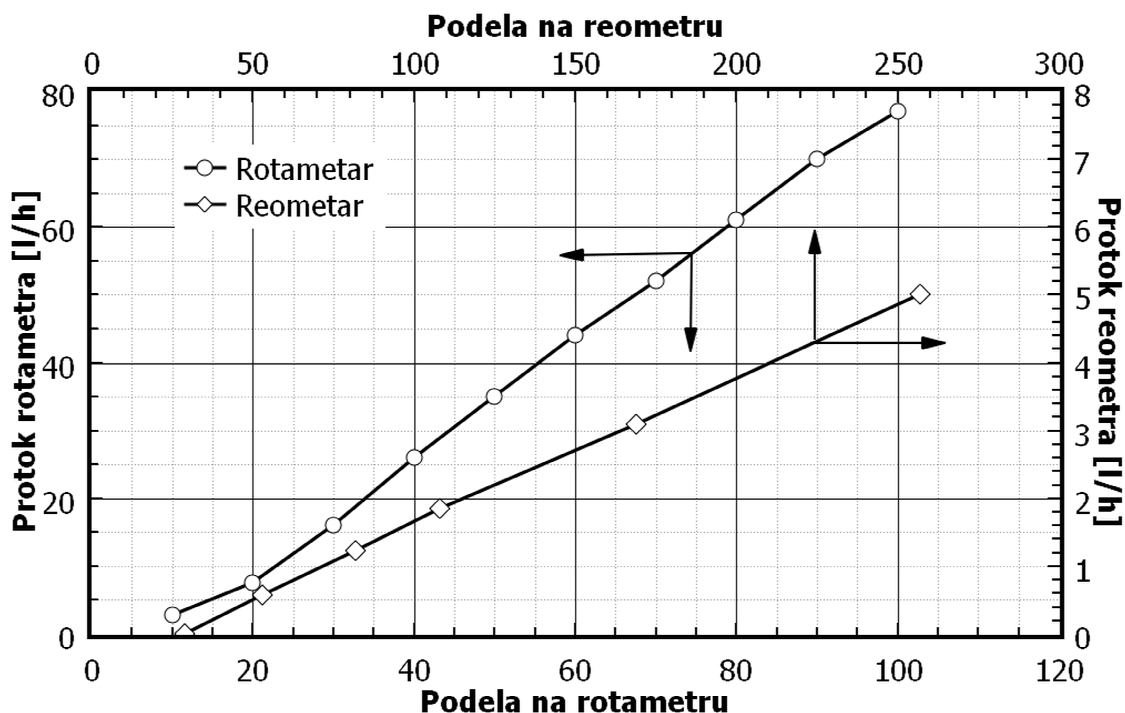
6. Testiranje



Sl. 6.2 Fotografija aparature korišćene za testiranje senzora žive. Odgovarajući elementi su označeni na fotografiji.



Sl. 6.3 Detalji aparature. (a) Rotametar (b) reometar (c) balon za mešanje gasova (d) posuda sa živom (e) komora sa sensorom.



Sl. 6.4 Karibracione krive za rotametar i reometar.

koncentracije rađeno je sa živom temperiranom na 0 °C. Ukupno, na ovakav način, koncentracija žive u aparaturi mogla je da se menja od 3 mg/m³ pa sve do koncentracija ispod 1 µg/m³.

Koncentracija živine pare koja dolazi u komoru senzora zavisice od koncentracije žive koju istiskuje tok azota iz posude sa živom. Označićemo ovu koncentraciju sa C_0 i smatraćemo da ona ne zavisi od brzine protoka azota kroz posudu sa živom. Realno, ovo će biti ispunjeno za relativno male protoke azota, po našoj proceni ispod 5 l/min.

U balonu za mešanje gasova, azot sa živinom parom se meša sa čistim azotom tako da će koncentracija žive na izlazu balona za mešanje biti umanjena proporcionalno odnosu protoka azota sa živom i čistog azota po formuli:

$$C = C_0 \frac{x_1}{(x_1 + x_2)} \quad (6.1)$$

6. Testiranje

gde je C koncentracija žive na izlazu iz balona za mešanje, x_1 brzina protoka gasa kroz posudu sa živom i x_2 brzina protoka čistog azota. Da bi se procenila vrednost za C_0 i da bi se odredila zavisnost C od odnosa $x_1 / (x_1 + x_2)$ potrebno je izvršiti kalibraciju aparature nezavisnom metodom.

6.1 Kalibracija aparature

Kalibracija aparature je urađena pomoću ampulica sa hopkalitom (Hopcalite). Ampule se nameste na protok gasa, na crevo iza balona za mešanje gasova a pre komore senzora i dozvoli se da smeša azota i živine pare struji kroz ampulu. U ampuli se nalazi 200 mg aktivnog elementa hopkalit koji apsorbuje živu iz gasne smeše. U toku merenja beleži se brzina protoka gasa, na rotametu i reometru, i vreme protoka gasa. Na takav način je poznata zapremina gasa koja je prošla kroz ampulu a masa žive apsorbovane u ampuli se meri drugim metodama.

Nakon uzorkovanja, živa apsorbovana u hopkalitu se desorbuje u koncentrovanoj azotnoj i hlorovodoničnoj kiselini (HNO_3/HCl) na temperaturi od 25 °C, zatim se dodaje dejonizovana voda dok se ne postigne ukupna količina rastvora od 50 ml.

Koncentracija žive u rastvoru je određena metodom atomske emisijske spektrometrije sa induktivno spregnutom plazmom na uređaju iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific, Velika Britanija) u hladnoj pari. Kalibracija je konačno urađena poređenjem sa rastvorom standarda od 1000 mg/l koji je komercijalno dostupan.

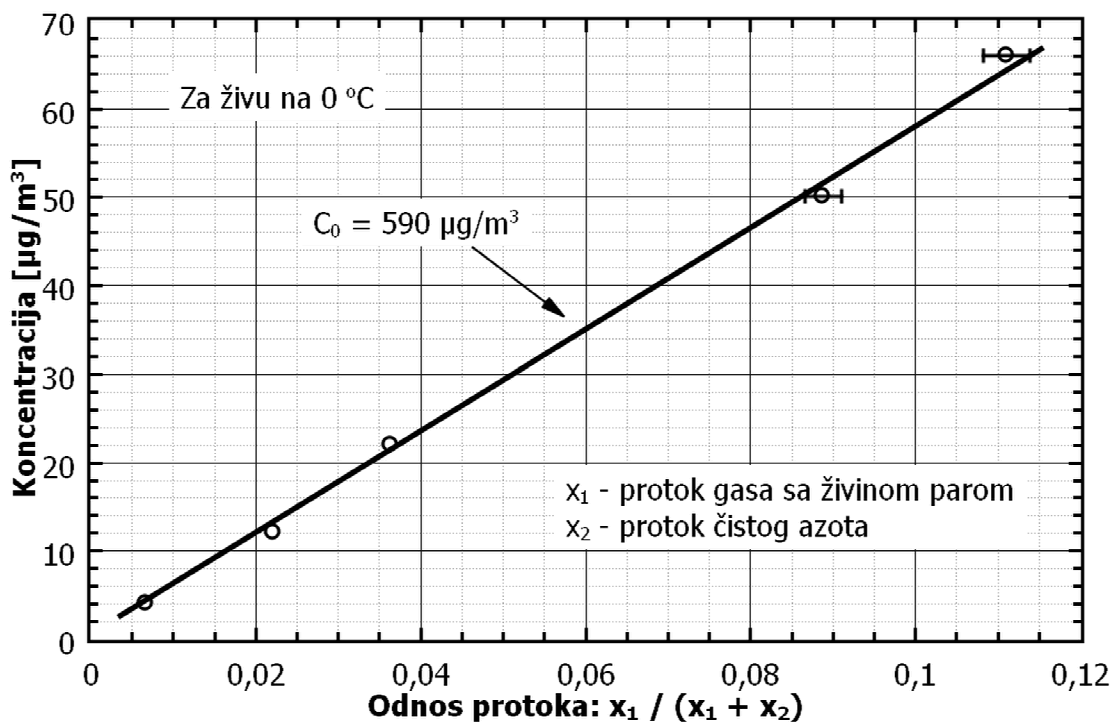
U procesu kalibracije aparature izmerene su koncentracije žive u protoku gasa u vrednostima od 4, 12, 22, 50 i 66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Pojedinačna merenja su trajala 30 min. Ukupan protok gasa kroz aparaturu je držan približno konstantnim, oko 45 l/h. Posuda sa živom je temperirana na 0 °C uz pomoć vode sa ledom. Detaljni parametri kalibracije su dati u Tab. 6.1.

Na Sl. 6.5 dat je dijagram za određivanje parametra C_0 . Jednom kada je ovaj parametar poznat, uz poznavanje protoka x_1 i x_2 može se izračunati koncentracija živine pare u aparaturi iz formule (6.1) uz održavanje posude sa živom na konstantnoj temperaturi.

6. Testiranje

Tab. 6.1 Podaci kalibracionih parametara aparature.

Broj merenja	Protok azota [l/h]	Protok azota sa živom [l/h]	Ukupan protok gasa [l/h]	Vreme merenja [min]	Zapremina proteklog gasa [m ³]	Masa apsorbovane žive [ng]	Koncentracija žive u protoku [μg/m ³]
1	44,5	0,3	44,8	30	0,0224	90	4
2	44	1	45	30	0,0225	270	12
3	43	1,5	44,5	30	0,0222	488	22
4	41	4	45	30	0,0225	1125	50
5	40	5	45	30	0,0225	1485	66



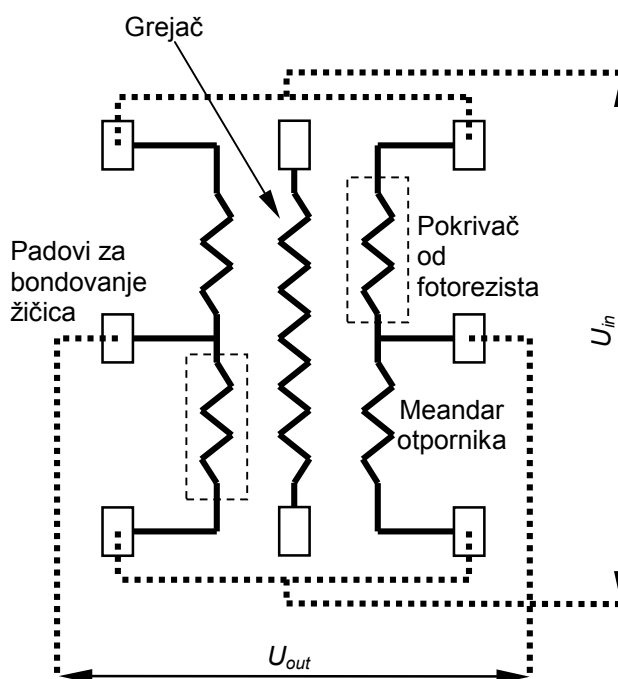
Sl. 6.5 Određivanje kalibracionog parametra C_0 .

6.2 Očitavanje senzora

Da bi se omogućilo očitavanje vrednosti senzora pri detekciji žive, senzor je povezan u električno kolo čija šema je data na Sl. 6.6. Ova šema zapravo predstavlja električnu vezu Vitstonovog mosta.

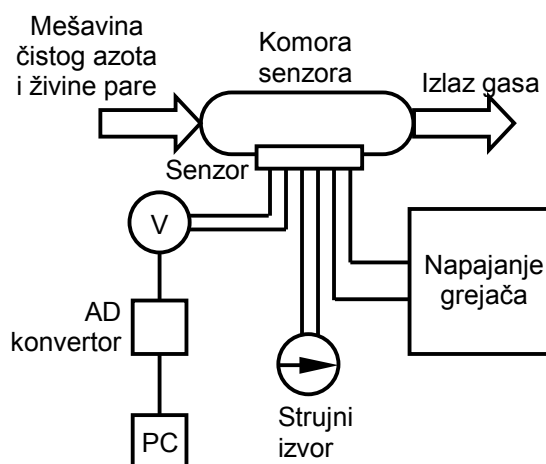
Na Sl. 6.7 data je blok šema povezivanja senzora u spoljnje električno kolo i u sistem za akviziciju podataka. Očitavanje pokazivanja senzora se vrši pomoću digitalnog voltmetra PC5000 (Sanwa, Japan) koji je povezan sa kompjuterskim interfejsom koji omogućava komunikaciju sa računarom. Vremenske promene napona ostaju zabeležene u računarskom fajlu. Akvizicija podataka može da se vrši sa najmanjim vremenskom intervalom od jedne sekunde i sa tačnošću očitavanja od 5 sigurnih cifara.

Senzor radi u modu konstantne struje. Za napajanje konstantnom strujom korišćen je uređaj 220 Programmable Current Source (Keithley, SAD).



Sl. 6.6 Električna šema povezivanja komponenti na čipu senzora.

U_{in} je ulazni napon, U_{out} je izlazni napon.

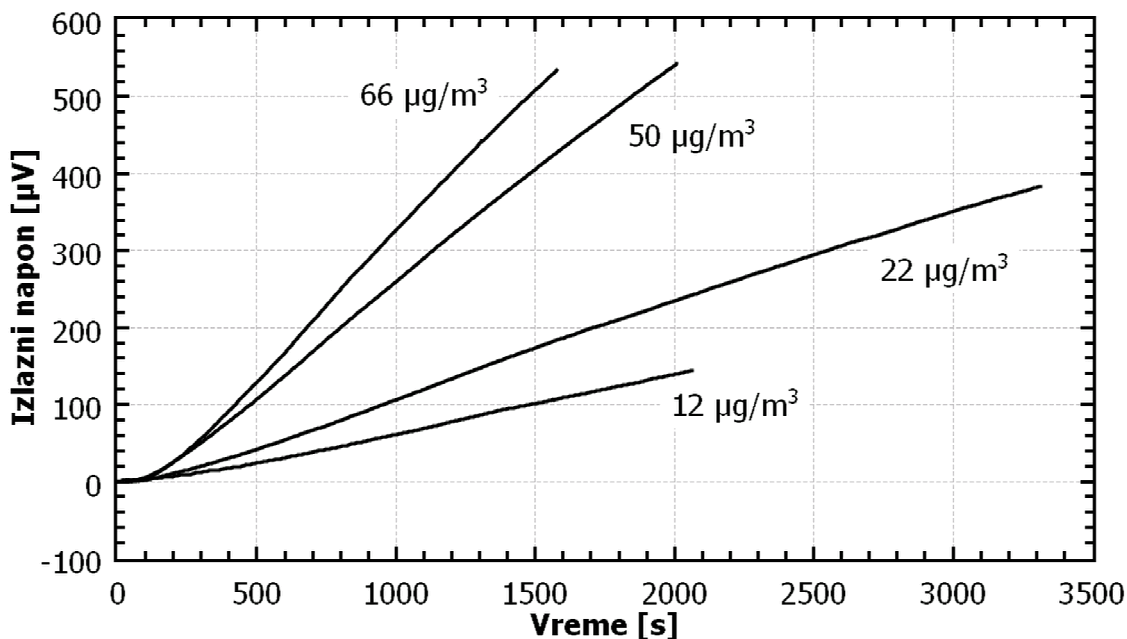


Sl. 6.7 Blok šema električne veze senzora u spolnjem kolu i sistema za akviziciju podataka.

Za potrebe odgrevanja nakupljne živine pare koristi se ugrađeni grejač na površini senzora. Otpornost grejača je 100Ω sa varijacijama $\pm 5 \Omega$ oko ove vrednosti u zavisnosti od tehnoloških parametara u toku izrade čipa. Senzor je odgrevan jednosmernom strujom pri naponu 12 V. Ovo oslobađa snagu od 1,44 W na površini senzora. Alternativno, senzor je odgrevan i strujnim impulsima pri naponu od 24 V naizmenične struje. Ovo oslobađa trenutno 5,76 W snage na površini senzora. Prednost odgrevanja strujnim impulsima velike snage je u lakšem praćenju procesa otparavanja žive sa površine senzora. Posle svakog strujnog impulsa dozvoli se da se senzor ohladi i očita se izlazni napon. Kada napon dođe na istu vrednost kao i pre početka adsorpcije žive može se tvrditi da je sva živa sa površine senzora otparena.

6.3 Merenje određene koncentracije živine pare

Senzor je povezan u strujno kolo sa konstantnom strujom napajanja od 10 mA. Ulazni napon senzora je izmeren na 5 V što odgovara ukupnoj otpornosti Vitstonovog mosta od 500Ω a to je istovremeno i otpornost svakog pojedinačnog meandra senzora. Koncentracija živine pare u komori senzora je zadavana u vrednostima od 4, 12, 22, 50 i $66 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Odgovor senzora je sniman u vremenskom periodu od 30 min do 1 h. Rezultati vremenskog odziva senzora su dati na Sl. 6.8.



Sl. 6.8 *Odgovor senzora u vremenu pri izlaganju različitim koncentracijama živine pare.*

Na Sl. 6.8 je vidljiva inercija aparature za uspostavljanje određene koncentracije živine pare. Na samom početku detekcije senzora izlazni napon polako raste da bi ušao u linearanu fazu zavisnosti od vremena. Procenjena vremenska inercija aparature je oko 2 min.

Izlazni napon tj. signal senzora raste brže za veće koncentracije živine pare i postiže veću predpostavljenu vrednost saturacije tj. zasićenja.

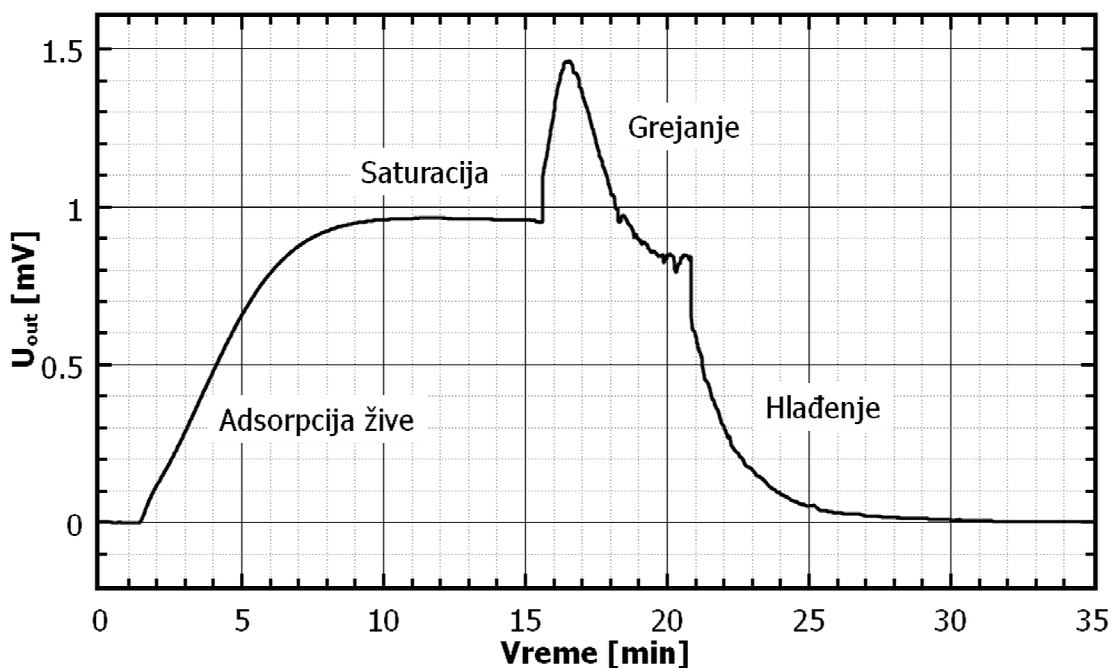
Sa dijagrama na Sl. 6.8 vidi se da je odgovor senzora skoro linearan u prvom delu karakteristike da bi zatim rast izlaznog napona počeo polako da usporava što nagoveštava pojavu saturacije površine senzora.

Da bi jasno videli pojavu saturacije tj. zasićenja površine, senzor je izložen relativno velikoj koncentraciji žive od 14 mg/m³ tako što je stavljen u zatvorenu komoru sa tečnom živom na temperaturi 20 °C. Tečna živa u zatvorenoj komori stvara koncentraciju pare u gasu koja odgovara naponu pare na toj temperaturi, Pog. 2 Sl. 2.3. Ovde je ta koncentracija procenjena na 14 mg/m³.

6. Testiranje

Izlazni napon senzora pri adsorpciji žive na koncentraciji 14 mg/m^3 dat je na Sl 6.9. Takođe na Sl 6.9 dat je signal senzora pri odgrevanju živine pare sa površine. Ovde se jasno vidi saturacija senzora koja se postiže posle relativno kratkog vremena. U stanju saturacije izlazni napon senzora se više ne menja tj. ima konstantnu vrednost. To praktično znači da je njegova upotreba za detekciju žive na ovoj koncentraciji i nižim koncentracijama, nemoguća. Takođe, ukoliko bi se senzor u ovom trenutku izložio čistom azotu izlazni napon bi ostao na konstantnoj vrednosti.

Potrebno je otpariti nakupljenu živu sa površine senzora da bi ovaj ponovo bio sposoban za detekciju. Za ovo se koristi grejač koji je ugrađen na površinu senzora. Pri zagrevanju površine dolazi do promene izlaznog napona na istu stranu na koju se napon povećavao pri adsorpciji žive. To znači da se otpornost otkrivenih meandara povećava pri zagrevanju više nego otpornost pokrivenih meandara. Ovo je interesantan rezultat i znači da fotorezist kojim su pokriveni dva od četiri meandra zapravo funkcioniše kao dobar provodnik toplote.



Sl. 6.9 Merenje i odgrevanje pri koncentraciji od 14 mg/m^3 .

6. Testiranje

Iz povećanja izlaznog napona pri zagrevanju površine senzora na Sl. 6.9 vidi se da je senzor veoma osetljiv na temperaturne promene. Zbog toga je potrebno držati senzor na konstantnoj temperaturi tokom merenja.

Zagrevanje površine senzora tokom otparavanja žive može se pratiti praćenjem promene izlaznog napona. Izlazni napon pri zagrevanju raste, Sl. 6.9, do određene granice, tj. sve dok je proces zagrevanja dominantan u odnosu na otparavanje žive. Kada brzina otparavanja postane dovoljno velika, uticaj otparavanja na promenu izlaznog napona postaje dominantan, delom i zato što proces zagrevanja ulazi u saturaciju, tj. postiže se određena maksimalna temperatura grejanja. U ovoj fazi izlazni napon ponovo počinje da pada i kada se postigne određena vrednost potrebno je isključiti napajanje grejača i signal senzora će doći na početnu vrednost na kojoj je bio pre početka živine adsorpcije, tj. pre početka merenja. Na ovaj način, jedan ciklus merenja i restoracije senzora je kompletiran.

Napon pri kome je potrebno isključiti grejanje senzora treba biti prethodno poznat. Ovo je moguće izbeći korišćenjem kratkotrajnih strujnih impulsa za odgrevanje senzora. Senzor bi se zagrejao dejstvom relativno jačeg i kratkotrajnog strujnog impulsa, trajanja jedne sekunde a onda bi se sačekalo da se ohladi i snimio bi se napon dok kog je senzor stigao. Ovaj proces bi se ponavljao sve dok se ne postigne početni napon na kom je senzor bio pre početka merenja.

Temperatura zagrevanja senzora pri otparavanju žive ne bi trebalo da pređe 150 °C zbog negativnog efekta rekristalizacije zlata [53]. Senzor je osetljiviji ukoliko površina zlatnih meandara ima veću hrapavost. Pri zagrevanju, zlato teži da poveća veličinu zrna čime će i površina zlatnog sloja smanjiti hrapavost tj. postaće više glatka. Ovo će smanjiti broj centara adsorpcije na površini meandara čime se smanjuje i osetljivost senzora. Na takav način grejanje senzora na temperaturama preko 150 °C ubrzano degradira njegov kvalitet i upotrebljivost.

7. Unapređenja

Ovakva vrsta senzora još uvek nije našla široku komercijalnu primenu. Po nama, jedan od ključnih razloga za to je specifična problematika očitavanja vrednosti koncentracije živine pare kojoj je senzor izložen. Direktna izlaza iz senzora je napon a ono što se meri je koncentracija žive u atmosferi. Potreban je specifičan algoritam koji će prevesti direktno merenu veličinu u veličinu od interesa. Takođe bilo bi potrebno da ovakav algoritam radi trenutno, tj. da daje kontinualno očitavanje vrednosti koncentracije kojoj je senzor izložen u vremenu.

7.1 Očitavanje senzora pomoću napona saturacije

Najjednostavniji način da se poveže izlazni napon senzora i koncentracija kojoj je izložen je da se sačeka saturacija senzora. Napon saturacije može da se izmeri veoma precizno i veza između njega i koncentracije žive može se dobiti iz Langmirove teorije adsorpcije u stacionarnom stanju [54], Dod. A. Po ovoj teoriji, masa gasa koja će se adsorbovati na određenoj površini zavisi od parcijalnog pritiska i od parametara koji karakterišu specifične osobine sistema gas-površina, Dod. A:

$$m = MN_0 \frac{\sigma_1 \mu}{1 + \sigma_1 \mu} \quad (7.1)$$

gde je m masa adsorbovanog gasa na površini, M molarna masa gasa, N_0 broj adsorpcionih centara na površini, σ_1 konstanta sistema gas-površina, μ broj molova gasa koji padaju na metar kvadratni površine u sekundi, Dod. A:

$$\mu = \frac{p}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (7.2)$$

gde je p parcijalni pritisak gasa, R univerzalna gasna konstanta i T apsolutna temperatura.

7. Unapređenja

Iz poznavanja Jed. (2.3) Pog. 2 koja je ponovljena ovde:

$$C \left[\frac{g}{m^3} \right] = 24 \frac{p}{T} \left[\frac{Pa}{K} \right] \quad (7.3)$$

i izraza (7.2) moguće je proizvod $\sigma_1 \mu$ iz Jed. (7.1) predstaviti kao βC :

$$\sigma_1 \mu = \beta C \quad (7.4)$$

gde je β konstanta koja karakteriše sistem gas-površina pri konstantnoj temperaturi a C je koncentracija hemikalije u nosećem gasu.

Na ovom mestu ćemo pretpostaviti linearnu vezu između promene otpornosti meandra senzora i mase adsorbovane žive:

$$\Delta R = const \times m_{Hg} \quad (7.5)$$

gde je m_{Hg} masa adsorbovane žive a ΔR promena otpornosti meandra senzora. Ovu pretpostavku ćemo koristiti i kasnije u izvođenjima formula i ona se može shvatiti kao plauzibilna pretpostavka koja će biti potvrđena eksperimentalnim rezultatima. Ova pretpostavka se može opravdati na još jedan način kroz detaljno poznavanje mehanizma provođenja kroz tanke slojeve, Dod. C.

Prepisaćemo ponovo jednačinu Vitstonovog mosta za početno uravnotežen most sa malom promenom unakrsnih otpornika, Jed. (4.4) Pog. 4:

$$U_{out} = \frac{\Delta R}{2R} U_{in} \quad (7.6)$$

Ukoliko se sačeka da senzor uđe u saturaciju, tada će U_{out} preći u U_{sat} tj. izlazni napon će preći u napon saturacije i kombinujući Jed. (7.5) i (7.6) dobiće se:

$$U_{sat} = \frac{U_{in}}{2R} const \times m_{sat} \quad (7.7)$$

gde je m_{sat} masa saturacije, zapravo masa data Jed. (7.1).

7. Unapređenja

Izraz (7.1) će se sada transformisati u:

$$U_{sat} = U_0 \frac{\beta C}{1 + \beta C} \quad (7.8)$$

gde je U_{sat} napon saturacije senzora a U_0 je napon saturacije senzora koji odgovara veoma velikoj koncentraciji, teorijski beskonačnoj a C je koncentracija. U Jed. (7.8) uračunata je smena (7.4) i definisano je:

$$U_0 = \frac{U_{in}}{2R} const \times MN_0 \quad (7.9)$$

Iz Jed. (7.8) se vrlo jednostavno dobija veza između koncentracije i napona saturacije senzora:

$$C = \frac{U_{sat}}{\beta(U_0 - U_{sat})} \quad (7.10)$$

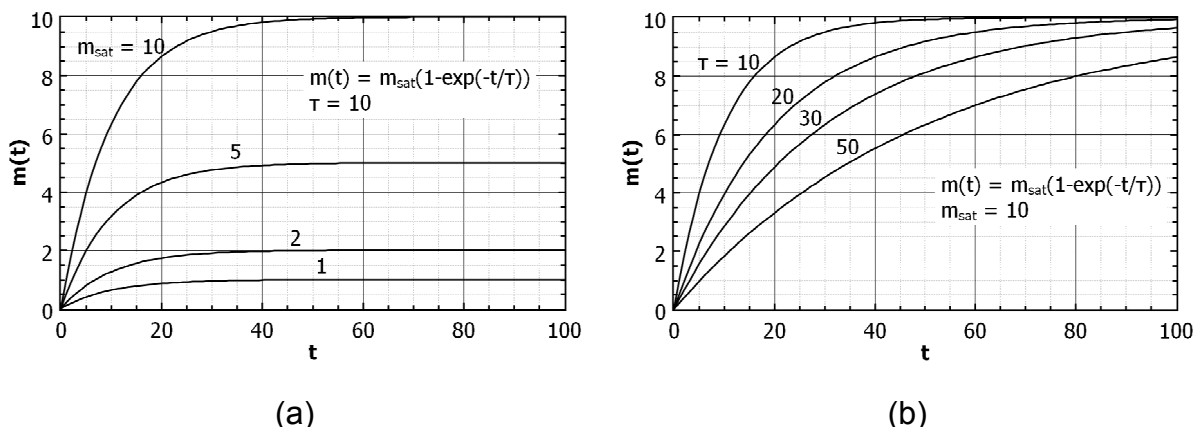
Potrebno je izvršiti bar jednu empirijsku kalibraciju da bi se odredio parametar β i formula (7.10) se može iskoristiti za očitavanje senzora u realnim uslovima.

Negativna strana ovakve vrste očitavanja senzora je što za koncentracije od interesa, a to je ispod $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, vreme potrebno da senzor uđe u saturaciju može biti reda nekoliko sati. Takođe, na ovakav način očitavanje zapravo daje srednju vrednost koncentracije kojoj je senzor bio izložen pre nego što je saturacija postignuta.

7.2 Kontinualno očitavanje senzora žive

Jedan od pokušaja da se napravi kontinualno očitavanje ovakvog senzora dali su Mattoli i saradnici [55]. Njihov pristup zasnovan je na tzv. difuzionam uzorkovanju koje je opisao Brown [56]. U njihovom pristupu potrebno je napraviti posebnu komoru iznad aktivne površine senzora a kontakt između atmosfere i senzora obavlja se kroz difuzioni filter. Postojanje difuzionog filtera stvara poseban profil raspodele koncentracije živine pare između filtera i aktivne površine sezora tako da je moguće izračunati trenutnu koncentraciju žive kojoj je senzor izložen.

7. Unapređenja



Sl. 7.1 (a) Ilustracija ponašanja funkcije date Jed. (7.11) za različite parametre m_{sat} i (b) za različite parametre τ .

U ovom poglavlju pokazuje se da je moguće napraviti kontinualno očitavanje adsorpcionog senzora žive bez uvođenja bilo kakvih dodatnih elemenata. Poznavanje trenutne vrednosti izlaznog napona i trenutne vrednosti priraštaja izlaznog napona je dovoljno za kontinualno očitavanje senzora. Pristup je zasnovan na detaljnom razumevanju Langmirove vremenski zavisne teorije površinske adsorpcije, Dod. B, [54]. Ovaj metod kontinualnog očitavanja senzora objavljen je u časopisu *Microsystem Technologies* [57].

Vremenski zavisna Langmirova teorija adsorpcije daje proces adsorpcije gasa na određenu površinu pri konstantnoj temperaturi i konstantnom parcijalnom pritisku, Dod. B, [54]:

$$m(t) = m_{sat} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (7.11)$$

gde je $m(t)$ adsorbovana masa u zavisnosti od vremena, m_{sat} masa saturacije tj. maksimalna masa koja se može adsorbovati na datu površinu pri određenom parcijalnom pritisku gasa i temperaturi i odgovara masi izraženoj pomoću formule (7.1), τ je vremenska konstanta sistema. Ilustracije radi, na Sl. 7.1(a) i (b) dati su dijagrami ponašanja funkcije (7.11) za različite vrednosti parametara m_{sat} i τ .

Uzimajući u obzir pretpostavku linearnosti veze između promene otpornosti meandra senzora i mase adsorbovane žive Jed. (7.7) i Dod. C, i ponašanja

7. Unapređenja

uravnoteženog Vitstonovog mosta pri malim promenama otpornosti unakrsnih otpornika, Jed. (7.6), može se preći sa analize ponašanja adsorbovane mase na analizu izlaznog napona senzora, Dod. B:

$$U_{out} = U_{sat} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (7.12)$$

gde je U_{out} izlazni napon senzora, t je vreme a τ je vremenska konstanta sistema, Dod. B:

$$\tau = \frac{N_0}{v_1(1 + \sigma_1 \cdot \mu)} \quad (7.13)$$

gde je v_1 brzina kojom bi gas otparavao sa površine ukoliko bi površina bila u potpunosti pokrivena adsorbovanim gasom. Uzimajući u obzir smenu (7.4) može se τ prepisati kao:

$$\tau = \frac{\gamma}{(1 + \beta C)} \quad (7.14)$$

gde je γ konstanta koje je ovde definisana kao:

$$\gamma = \frac{N_0}{v_1} \quad (7.15)$$

Potrebno je primetiti da je γ konstanta koja zavisi samo od parametara sistema gas-površina, tako da je nepromenljiva u toku merenja.

Za potrebe kalibracije sistema očitavanja neophodno je izraziti parametar γ pomoću merljivih veličina. Ovo se može dobiti kombinujući izraze (7.14) i (7.8):

$$\gamma = \frac{\tau U_0}{U_0 - U_{sat}} \quad (7.16)$$

Izvod po vremenu formule (7.12) iznosi:

$$\frac{dU_{out}}{dt} \equiv U'_{out} = \frac{U_{sat}}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (7.17)$$

Ako se sada izrazi (7.12) koristeći (7.17) dobija se:

$$U_{out} = U_{sat} - \tau U'_{out} \quad (7.18)$$

Ukoliko se zameni (7.8) u (7.18), izraz (7.18) postaje:

$$(1 + \beta C)U_{out} = U_0 \beta C - \tau U'_{out} (1 + \beta C) \quad (7.19)$$

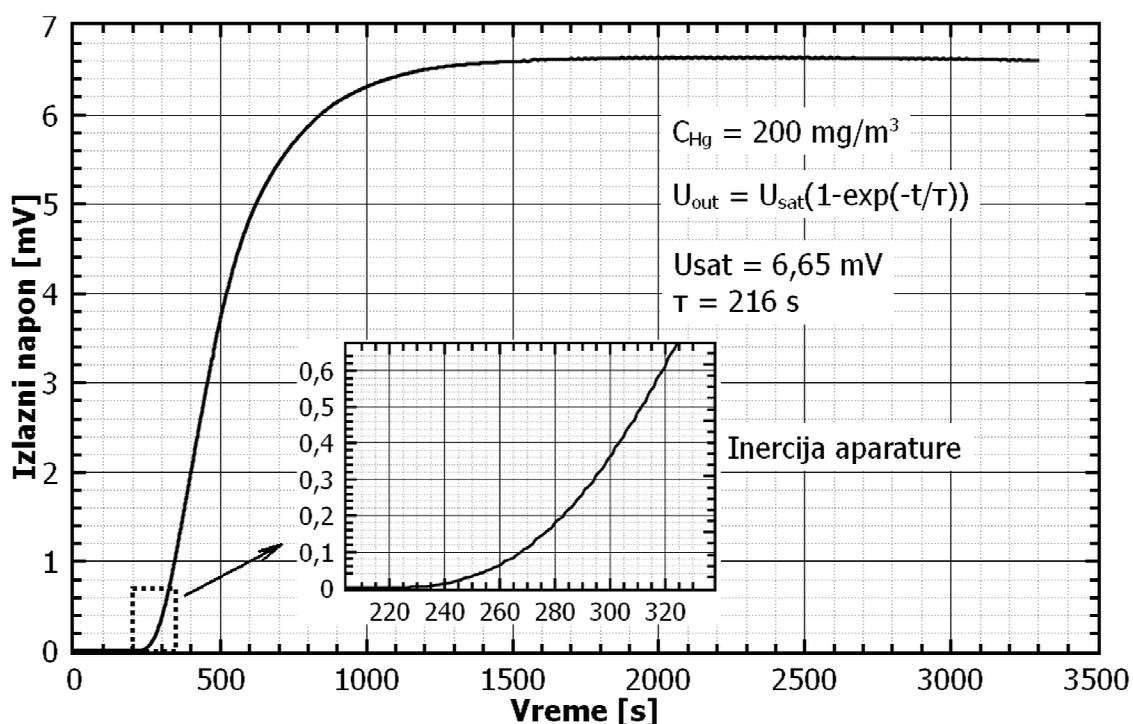
Konačno, zamenjujući (7.16) u (7.19) stiže se na:

$$C = \frac{1}{\beta} \frac{U_{out} + \gamma U'_{out}}{U_0 - U_{out}} \quad (7.20)$$

Izraz (7.20) je jednostavna formula po kojoj je moguće izračunati trenutnu koncentraciju živine pare kojoj je senzor izložen ukoliko su poznati izlazni napon i priraštaj izlaznog napona u određenom trenutku vremena.

7.2.1 Eksperimentalni primer kontinualnog očitavanja

Da bi eksperimentalno potvrdili mogućnost ovakvog očitavanja, senzor je izložen živinoj pari koncentracije $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Senzor je napajan konstantnom strujom od 10 mA, a merenje je trajalo 55 min. Odgovor senzora dat je na Sl. 7.2. Na samom početku adsorpcije žive primećuje se kratkotrajna inercija aparature. Razlog za ovo je već objašnjen u Pog. 6. Iza toga izlazni napon brzo raste i posle određenog vremena senzor ulazi u saturaciju.



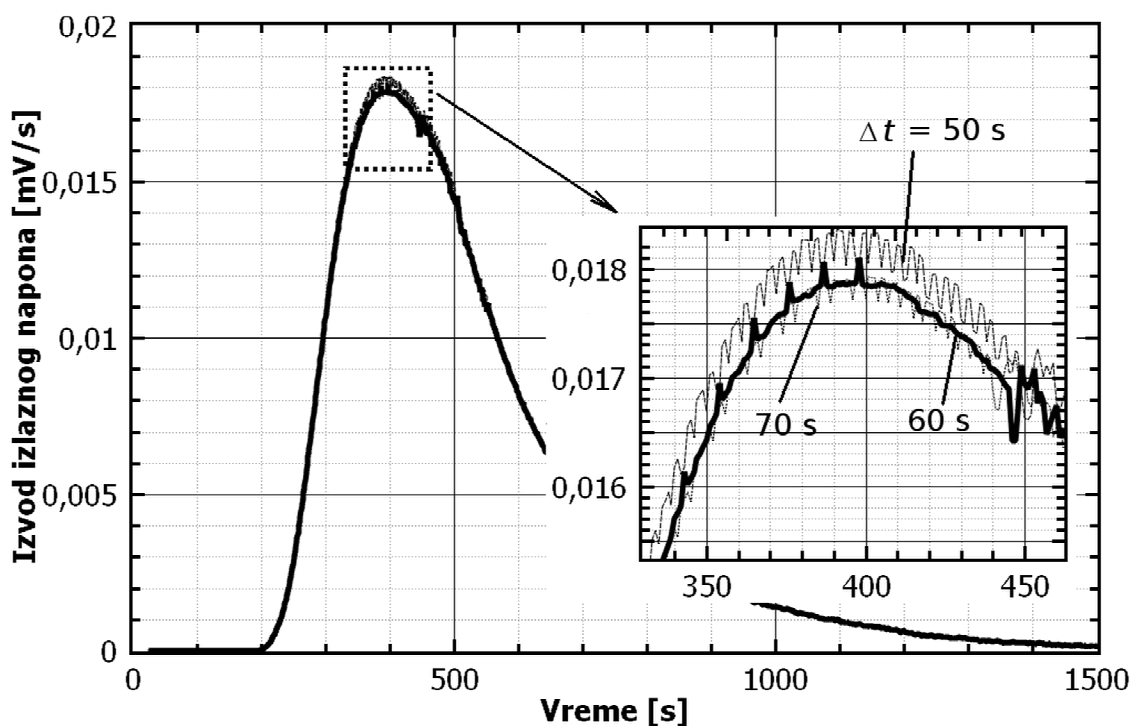
Sl. 7.2 Odgovor senzora pri koncentraciji živoine pare od $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Struja napajanja u eksperimentu je bila 10 mA . Iz numeričkog fitovanja eksperimentalne krive sa krivom iz Langmirove teorije, Jed. (7.12), dobijeni su parametri krive $U_{\text{sat}} = 6,65 \text{ mV}$, $\tau = 216 \text{ s}$. Na umetnutoj slici dat je detalj ponašanja senzora u početku adsorpcije.

Izlazni napon senzora modelovan je prema formuli datoj u Jed. (7.12). Poređenjem izmerenih vrednosti izlaznog napona i vrednosti dobijenih iz Jed. (7.12) mogu se odrediti parametri $U_{\text{sat}} = 6,65 \text{ mV}$ i $\tau = 216 \text{ s}$.

Parametar U_0 je određen na 15 mV prema očitavanju senzora na veoma visokoj koncentraciji živoine pare od $14 \text{ mg}/\text{m}^3$. Sada je moguće izračunati parametar γ pomoću formule (7.16), $\gamma = 388 \text{ s}$.

Da bi se dobilo kontinualno očitavanje koncentracije kojoj je senzor izložen potrebno je na vrednosti izlaznog napona primeniti Jed. (7.20). Prethodno je potrebno odrediti vrednosti za U'_{out} prema sledećoj formuli:

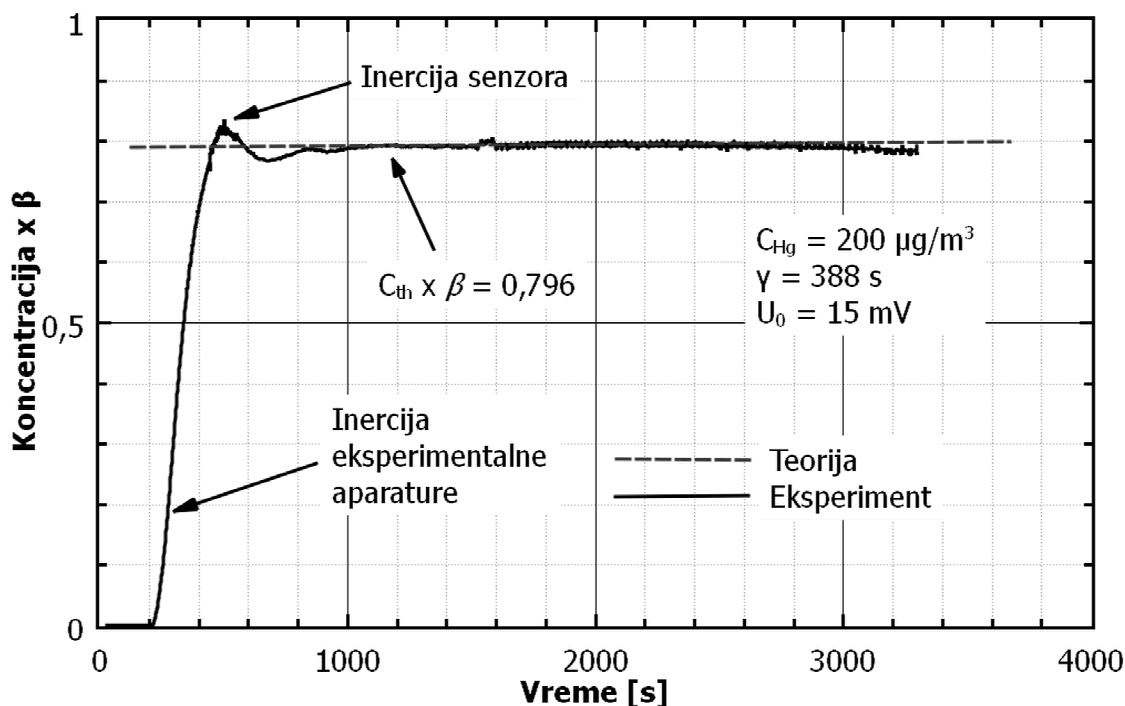
$$U'_{\text{out}}(t) = \frac{U_{\text{out}}(t + \Delta t / 2) - U_{\text{out}}(t - \Delta t / 2)}{\Delta t} \quad (7.21)$$



Sl. 7.3 Ilustracija problematike odabira odgovarajućeg vremenskog intervala za numeričko računanje izvoda izlaznog napona po vremenu iz podataka datih na Sl. 7.2. U umetnutoj slici vide se detalji razlike za numeričke izvode sa vremenskim intervalima od 50, 60 i 70 sekundi.

gde je Δt vremenski interval na kome se traži numerička vrednost izvoda izlaznog napona u vremenu. Veličina Δt ima uticaja na određivanje U'_{out} . Manja vrednost za Δt daće tačnije vrednosti za U'_{out} ali sa većim lokalnim fluktuacijama dok će veća vrednost za Δt dati usrednjenu vrednost U'_{out} ali sa manje oscilujućom karakteristikom. Ilustracija ovog problema data je na Sl. 7.3. Izvod izlaznog napona je tražen po formuli (7.21) za vrednosti Δt od 50, 60 i 70 s za numeričke podatke predstavljene na Sl. 7.2. Idelno bi bilo izabrati što manji interval ali sa što manje oscilujućom karakteristikom. Za potrebe eksperimenta u ovom poglavlju uzeta je vrednost $\Delta t = 60$ s kao najbolji kompromis.

Izračunate vrednosti za koncentraciju prema Jed. (7.20) i prema eksperimentalnim rezultatima sa Sl. 7.2 date su na Sl. 7.4 (puna linija). Takođe, na Sl. 7.4 (isprekidana linija) data je izračunata koncentracija prema numeričkom fitu eksperimentalnih rezultata pomoću Jed. (7.12) za parametre $U_{sat} = 6,65$ mV i $t = 216$ s, označena kao teorijska koncentracija.

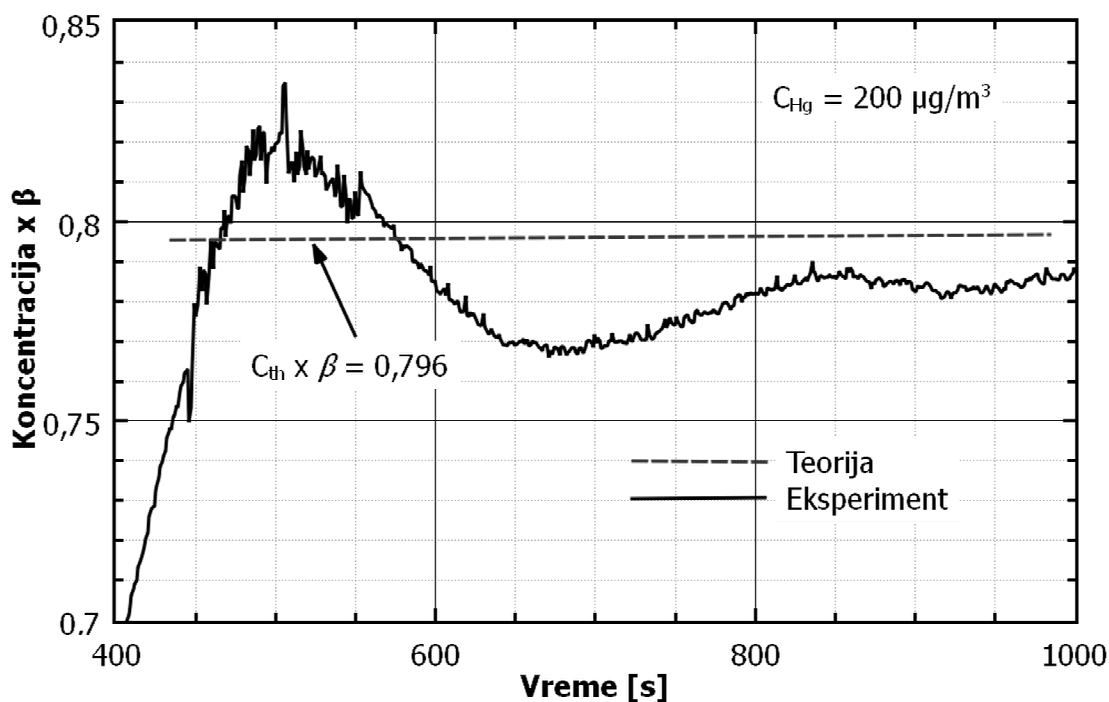


Sl. 7.4 Eksperimentalna i teorijska koncentracija živine pare koju meri senzor pri primenjenoj koncentraciji od $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Da bi se iz Jed. (7.20) dobile konkretne vrednosti za koncentraciju potrebno je prvo kalibrisati metodu određivanjem parametra β . Zbog toga je na Sl. 7.4 data koncentracija pomnožena sa parametrom β umesto samo koncentracije.

Teorijska vrednost proizvoda $C \times \beta$ dobijena je iz izraza (7.20) za predpostavljeno ponašanje odziva senzora po teorijskoj krivoj (7.12) i za već određene parametre $U_{sat} = 6,65 \text{ mV}$, $\tau = 216 \text{ s}$, $U_0 = 15 \text{ mV}$ i $\gamma = 6,467$ i iznosi 0,796. Teorijska koncentracija konstantna u celom domenu očitavanja senzora i zbog toga je moguće naći vrednost teorijske koncentracije na jednostavniji način. Ako $t \rightarrow \infty$, tada će $U'_{out} \rightarrow 0$ i $U_{out} \rightarrow U_{sat}$, tako da će teorijska koncentracija zavisiti samo od U_0 i U_{sat} i može se jednostavnije izračunati iz (7.20).

Pri uvođenju živine pare u komoru senzora, odziv tj. izračunata eksperimentalna koncentracija brzo raste što odgovara očekivanom ponašanju koncentracije žive u komori koja od nule stiže do zadate vrednosti u određenom vremenskom periodu, Sl. 7.4. To je na Sl. 7.4 označeno kao "Inercija eksperimentalne aparature".



Sl. 7.5 Uveličan detalj oblasti označene kao inercija senzora. Male oscilacije potiču od šumova prisutnih u sistemu za očitavanje senzora i šumova u samom senzoru.

Bilo bi za očekivanje da će eksperimentalna koncentracija da se približi teorijskoj po monotono rastućoj krivoj. To zapravo nije slučaj već se eksperimentalna koncentracija približava teorijskoj u obliku sličnom prigušenim oscilacijama Sl. 7.4. Ovo je na Sl. 7.4 označeno kao "Inercija senzora". Tačan mehanizam ove pojave nije jasan. Možda se radi o uspostavljanju stacionarne koncentracije živine pare u komori senzora a možda se radi o specifičnoj dinamici adsorpciono desorpcionih procesa na površini senzora. Detaljno razmatranje ove pojave biće predmet daljih istraživanja. Uveličan prikaz oblasti označene kao inercija senzora dat je na Sl. 7.5.

7.2.2 Praktična primena kontinualnog očitavanja

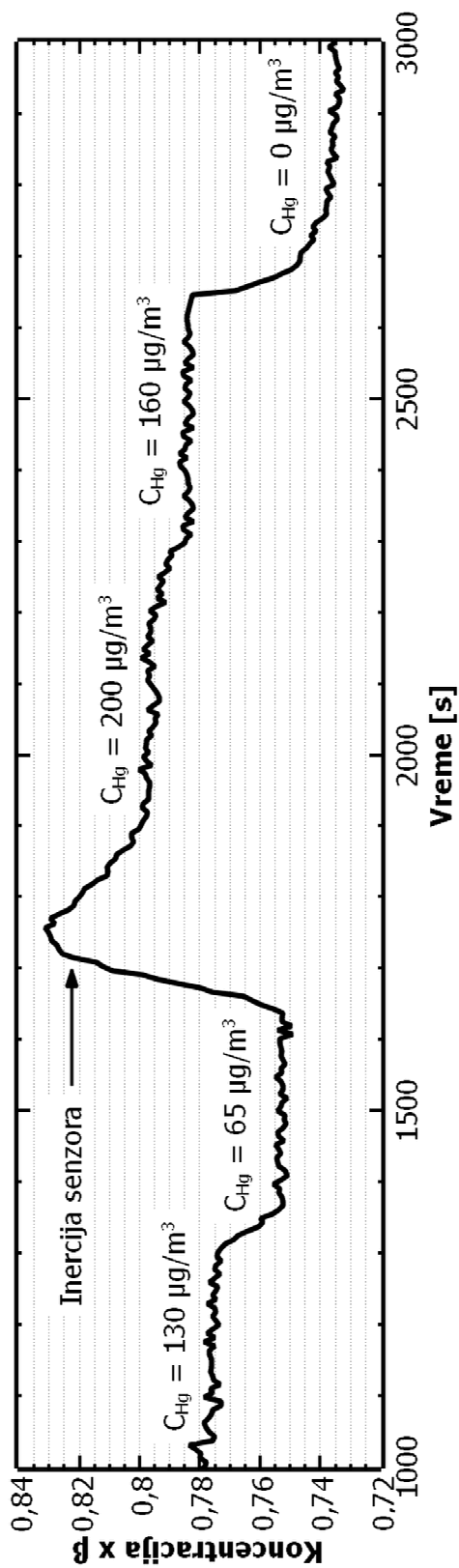
Praktična primena kontinualnog očitavanja senzora je pokazana na primeru koji funkcioniše u laboratorijskim uslovima. Senzor je povezan u sistem za akviziciju podataka koja se obavlja na računaru. Direktan izlaz iz senzora tj. izlazni napon je on-line konvertovan pomoću softvera u programskom paketu Microsoft Exel. Rezultat konverzije izlaznog napona senzora je koncentracija

žive pomnožena sa faktorom β . Koncentracija živine pare u komori senzora je menjana u opsegu od nule do $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Sl. 7.6. Istovremeno je praćen odziv senzora. Početna koncentracija je podešena na $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i sačekano je da se stabilizuje u komori senzora. Posle otprilike pet minuta spuštena je na $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ što je procedura očitavanja mogla kontinualno da isprati. Zatim je koncentracija povećana na $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a očitavanje je pokazalo oblik karakterističan za ponašanje koje je već prepoznato kao inercija senzora. Bez obzira na ovaj efekat bilo je moguće kontinualno pratiti promenu živine koncentracije. Konačno, koncentracija je spuštena na $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i na kraju na nulu. U celom opsegu testiranja senzora bilo je moguće neprekidno pratiti promenu koncentracije žive u aparaturi. Ovo je ključna funkcionalnost neophodna za primene senzora u realnom okruženju. Na Sl. 7.6 dat je detaljan dijagram navedenog ponašanja senzora u laboratorijskim uslovima.

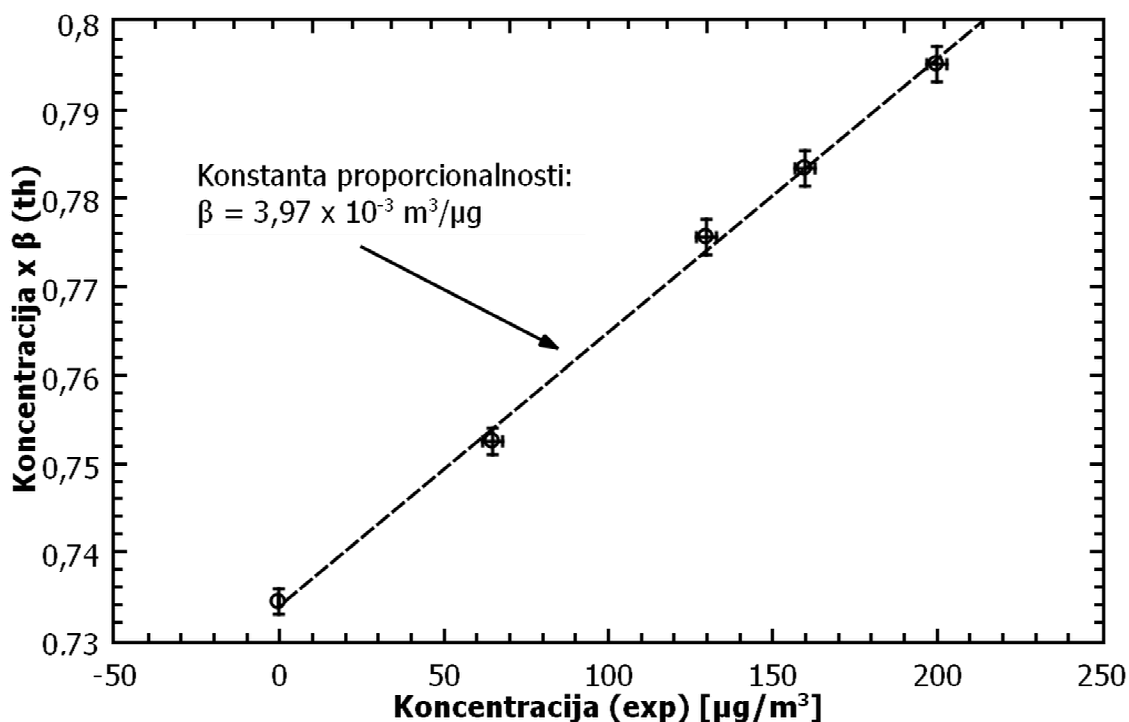
7.2.3 Kalibracija procedure očitavanja

Prema podacima sa Sl. 7.6 može se izvršiti kalibracija očitavanja tj. može se naći parametar β . Na Sl. 7.7 dat je dijagram zavisnosti prizvoda koncentracije i faktora β određenih pomoću procedure očitavanja senzora i koncentracije živine pare određene pomoću nezavisne metode. Vidi se veoma dobra linearnost gde nagib prave zapravo odgovara faktoru β i koji je ovde određen na numeričku vrednost od $3,97 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\mu\text{g}$. Nulta vrednost živine koncentracije odgovara proizvodu $C \times \beta$ u iznosu od 0,7345.

Ovde je važno napomenuti da se posebna procedura kalibracije mora odraditi za svaki senzor posebno zbog mogućih razlika u parametrima senzora koje mogu nastati kao posledica različitih uslova izrade. Takođe, kroz cikluse adsorpcije i otparavanja žive sa površine senzora moguće je da se parametri senzora izmene toliko da je potrebna ponovna kalibracija. Ovi detalji će biti predmet daljih istraživanja.



Sl. 7.6 Praktična primena procedure kontinualnog očitavanja senzora u laboratorijskim uslovima. Koncentracija žiocine pare je menjana u opsegu od nule do 200 µg/m³.



SI. 7.7 Kalibracija procedure očitavanja senzora. Apscisa je koncentracija određena nezavisnom metodom, dok je ordinata proizvod koncentracije i faktora β dobijen iz procedure očitavanja senzora. Konstanta proporcionalnosti β je iz ovog dijagrama određena na numeričku vrednost $3,97 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\mu\text{g}$. Nulta koncentracija živine pare odgovara proizvodu $C \times \beta$ od 0,7345.

7.3 Određivanje praga detekcije

U ovom delu teze biće pokazano određivanje praga detekcije. Rezultatai prezentovani ovde objavljeni su su časopisu *Microelectronic Engineering* [58].

Autori Matoli i saradnici [55] tvrde prema ekstrapolaciji svojih rezultata da senzor koji su napravili može registrovati koncentracije do $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ovde je pokazano da se ta vrednost može spustiti čak pet puta niže.

Procedura očitavanja koja je ovde prezentovana pokazuje se polazeći ponovo od Langmirove teorije vremenski zavisne adsorpcije prevedene na merljive parametre senzora, Jed. (7.12).

7. Unapređenja

Korišćenjem Jed. (7.14) i (7.15) izraz za proizvod βC biće:

$$\beta C = \frac{N_0}{N v_1 \tau} - 1 \quad (7.22)$$

Zamenom (7.8) u (7.22) dobija se sledeći izraz:

$$U_{sat} = U_0 \beta \frac{\tau \cdot N v_1}{N_0} C \quad (7.23)$$

Iz izraza (7.23) koncentracija se može napisati kao:

$$C = \frac{N_0}{U_0 \beta \cdot N v_1} \frac{U_{sat}}{\tau} \quad (7.24)$$

Sa druge strane izvod izlaznog napona po vremenu iz formule (7.12) za trenutak $t = 0$ daće:

$$\left. \frac{dU_{out}}{dt} \right|_{t=0} = \frac{U_{sat}}{\tau} \quad (7.25)$$

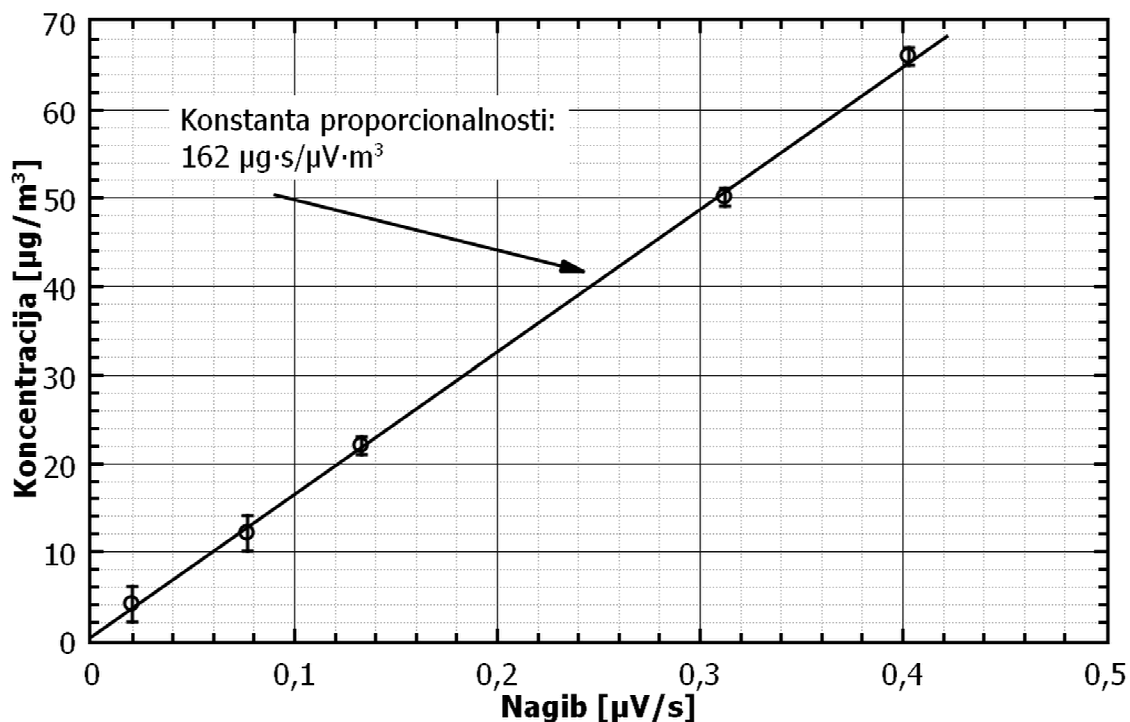
Kombinujući Jed. (7.24) i (7.25) dobija se konačno:

$$C = \frac{N_0}{U_0 \beta \cdot N v_1} \left. \frac{dU_{out}}{dt} \right|_{t=0} \quad (7.26)$$

što praktično znači da je merena koncentracija proporcionalna prvom izvodu izlaznog napona po vremenu na samom početku procesa adsorpcije.

Da bi ovaj nalaz bio eksperimentalno potvrđen iskorišćeni su rezultati dati u Pog. 6 Sl. 6.8. Sa dijagrama na Sl. 6.8 Pog. 6 izmeren je nagib linearnog dela krive izlaznog napona senzora za različite koncentracije živine pare. Ovi rezultati su sumirani na dijagramu Sl. 7.8. Primećuje se dobra linearnost između izmerenih parametara što potvrđuje teorijski nalaz izražen Jed. (7.26).

S obzirom na problem inercije aparature, nagib linearnog dela karakteristike senzora nije meren u tački $t = 0$ već u nekom kasnijem trenutku. Praktično, kao



Sl. 7.8 Veza između koncentracije živoine pare i nagiba krive karakteristike senzora u linearnom delu.

vrednost nagiba uzeta je maksimalna vrednost koja se mogla dobiti na prikazanom delu signala senzora. Ovo unosi sistematsku grešku u merenje ali se ova greška može tolerisati s obzirom na dobru linearnost karakteristike u ovoj oblasti izlaznog napona.

Iz podataka sa Sl. 7.8 može se odrediti prag detekcije senzora koji je zapravo ograničen šumovima u senzoru i šumovima u sistemu za akviziciju podataka. Ukupan šum u mernoj šemi je izmeren na $\pm 2 \mu\text{V}$. Ukoliko bi merenje trajalo 30 min i uzimajući u obzir procenjenu vrednost konstante proporcionalnosti sa dijagrama na Sl. 7.8 dobio bi se prag detekcije:

$$162 [\mu\text{g s/mV m}^3] \times 2 \mu\text{V} / (30 \text{ min} \times 60) = 0.18 \mu\text{g/m}^3.$$

Ovo je značajno manja vrednost od prethodno publikovanih vrednosti za prag detekcije ovakvog senzora [55]. Teorijski, prag detekcije može ići i ispod ove vrednosti ukoliko bi se očitavanje senzora obavljalo duže od 30 min ili ukoliko bi se iskoristio neki od specifičnih algoritama za nalaženje srednje vrednosti signala sa šumom. U drugom slučaju bilo bi moguće meriti i signal senzora ispod $2 \mu\text{V}$.

8. Zaključak

Adsorpcioni senzor žive je unapređen uvođenjem posebne procedure kontinualnog očitavanja. Ova procedura omogućava izračunavanje trenutne koncentracije živine pare kojoj je senzor izložen. Procedura se zasniva na poznavanju trenutne vrednosti izlaznog napona i trenutne vrednosti izvoda izlaznog napona u vremenu uz primenu jednostavne formule koja je dobijena iz Langmirove teorije vremenski zavisne adsorpcije. Na ovakav način omogućeno je kontinualno praćenje bilo porasta ili snižavanja koncentracije žive u eksperimentalnoj aparaturi.

Realna merenja su pokazala da prilikom povećanja koncentracije žive senzor pravi svojevrsan prelaz u izlaznom signalu koji nalikuje na prigušene oscilacije. Ovo može biti posledica dinamike adsorpciono-desorpcionih procesa na površini senzora. Ovo će biti predmet daljeg detaljnog istraživanja.

Takođe, moguće su promene izlaznih parametara senzora pri ponovljenim ciklusima adsorpcije i odgrevanja. Zbog ovoga je potrebna ponovna kalibracija senzora posle određenog broja ciklusa. Ovo će takođe biti predmet daljeg istraživanja.

Da bi se senzor uklopio u radnu okolinu i omogućila praktična upotreba potreban je razvoj korisničkog interfejsa i prateće elektronike koja bi automatizovala proces očitavanja i restoracije u ponovljenim ciklusima merenja.

U okviru ove teze pokazano je da osetljivost i prag detekcije mogu ići značajno ispod ranije objavljenih vrednosti. Sa primenom odgovarajuće procedure očitavanja moguće je spustiti prag detekcije senzora ispod $0,18 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Primenom odgovarajućih algoritama za eliminaciju šuma bilo bi moguće spustiti prag detekcije i niže od navedene vrednosti.

U okviru rada na izradi senzora išlo se na pojednostavljenje tehnoloških postupaka kako bi se skratilo vreme izrade i snizila cena proizvodnje. Primena uniformne debljine zlatnog sloja za detekciju žive i za bondovanje zlatnih žičica za kontakte pojednostavljuje izradu u smislu smanjenja broja potrebnih tehnoloških koraka. Primena fotorezista kao materijala za pokrivanje neaktivnih tj. referentnih meandara senzora pojednostavljuje izradu jer se fotorezist nanosi

2. Opšte o živi

u jednom jednostavnom i kratkom postupku na spinneru. Alternativno bi se neaktivni meandri mogli pokriti slojem SiO₂ ili drugim pasivnim materijalom što bi dodalo još nekoliko tehnoloških postupaka koji su u vremenskom i materijalnom smislu zahtevniji.

U tezi je dat pregled zakonske regulative i značajno je primetiti da je s obzirom na oblast upotrebljivosti senzora, njega moguće koristiti za merenje koncentracija žive značajno ispod maksimalnih dozvoljenih za izlaganje ljudi.

Budući rad na unapređenju ovog senzora obuhvatiće izradu korisničkog interfejsa i određivanje detalja stabilnosti senzora pri radu u realnim uslovima.

Dodatak A

A.1 Langmirova stacionarna teorija adsorpcije

U originalnom radu publikovanom 1918-te godine [54] Langmir definiše proces adsorpcije gasa na površinu čvrstog tela preko faktora pokrivenosti površine θ . Osnova Langmirove analize je izraz za broj atoma gasa koji prolaze kroz zadati otvor pri određenom pritisku i temperaturi koji Langmir modifikuje na sledeći način:

$$q \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}} \right] = \sqrt{\frac{M \left[\frac{\text{kg}}{\text{mol}} \right]}{2\pi R \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right] T[\text{K}]}} p[\text{Pa}] \quad (\text{A.1})$$

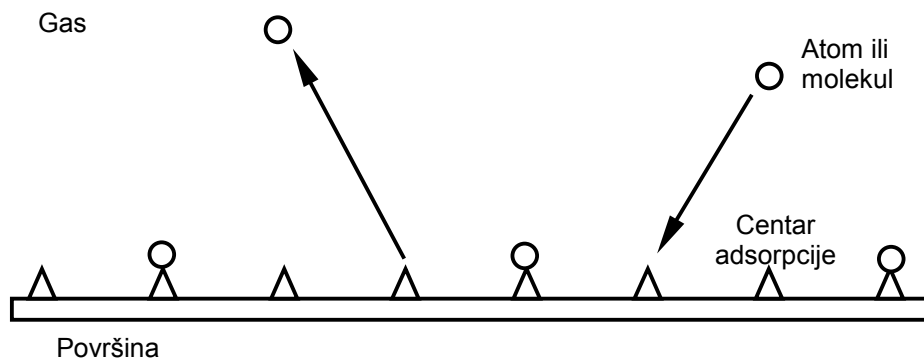
gde je q masa gasa koja pada na površinu u vremenu, M molarna masa gasa, R univerzalna gasna konstanta, T apsolutna temperatura i p parcijalni pritisak. Sa izraza (A.1) preći ćemo na broj molova gasa koji padaju na površinu u vremenu:

$$\mu \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} \right] = \frac{p[\text{Pa}]}{\sqrt{2\pi M \left[\frac{\text{kg}}{\text{mol}} \right] R \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right] T[\text{K}]}} \quad (\text{A.2})$$

gde je $\mu = q/M$.

Adsorpcija gasa na površinu čvrstog tela se zamišlja kao proces vezivanja atoma gasa koji slučajno padnu na površinu sa određenom verovatnoćom kačenja, Sl. A.1. U ravnotežnom (stacionarnom) stanju između površine i gasa, broj atoma koji padnu i zadrže se na površini mora biti jednak broju atoma koji otpare sa površine:

$$\alpha\theta\mu = v_1\theta_1 \quad (\text{A.3})$$



Sl. A.1 Šematski prikaz adsorpcije i reevaporacije gasa sa površine.

gde je α koeficijent kačenja sa vrednostima između 0 i 1, θ faktor ne-pokrivenosti površine, θ_1 faktor pokrivenosti površine i ν_1 broj atoma koji bi otparavali sa površine ukoliko bi ova bila u potpunosti pokrivena. Leva strana izraza (A.3) je dakle, količina atoma koji dolaze i zadržavaju se na površini dok desna strana izraza predstavlja broj atoma koji istovremeno odlaze sa površine. Izraz (A.3) praktično znači da je ukupna količina atoma na površini konstantna.

S obzirom da je po definiciji:

$$\theta_1 + \theta = 1 \quad (\text{A.4})$$

može se (A.3) prepisati kao:

$$\alpha(1-\theta_1)\mu = \nu_1\theta_1. \quad (\text{A.5})$$

Iz (A.5) direktno se dobija izraz za θ_1 :

$$\theta_1 = \frac{\alpha\mu}{\alpha\mu + \nu_1}. \quad (\text{A.6})$$

Uvođenjem parametra

$$\sigma_1 = \frac{\alpha}{\nu_1} \quad (\text{A.7})$$

izraz (A.6) se može prepisati kao:

$$\theta_1 = \frac{\sigma_1 \mu}{\sigma_1 \mu + 1}. \quad (\text{A.8})$$

Prednost uvođenja parametra σ_1 u (A.8) je što se sistem gas-površina sada može opisati samo sa jednim parametrom umesto dva kao ranije.

Iz formule za pokrivenost površine (A.8) može se jednostavno dobiti izraz za adsorbovanu masu:

$$m = MN_0 \theta_1 = MN_0 \frac{\sigma_1 \mu}{\sigma_1 \mu + 1} \quad (\text{A.9})$$

gde je m površinska gustina mase adsorbovanog gasa a N_0 je površinska gustina centara adsorpcije.

Da bi se dobila veza između površinske gustine adsorbovane mase i koncentracije gasa poći ćemo od jednačine stanja idealnog gasa:

$$pV = nRT \quad (\text{A.10})$$

gde je V zapremina gasa, n količina gasa i R univerzalna gasna konstanta. Vežu između pritiska i koncentracije dobićemo iz (A.10) i definicije koncentracije:

$$C = M \frac{n}{V} = M \frac{p}{RT}. \quad (\text{A.11})$$

Odavde je pritisak:

$$p = \frac{RT}{M} C. \quad (\text{A.12})$$

Zamenom (A.12) u (A.9) i uzimajući u obzir (A.2) dobija se:

$$m = MN_0 \frac{\sigma_1 \frac{1}{M} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} C}{\sigma_1 \frac{1}{M} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} C + 1}. \quad (\text{A.13})$$

Izraz (A.13) se može prepisati kao:

$$m = MN_0 \frac{\beta C}{\beta C + 1} \quad (\text{A.14})$$

gde je:

$$\beta = \sigma_1 \frac{1}{M} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \quad (\text{A.15})$$

konstanta sistema gas-površina pri konstantnoj temperaturi.

Ukoliko je Vitstonov most u ravnoteži, tj. svi otpornici imaju istu otpornost R , izlazni napon je nula. Ukoliko dijagonalni otpornici odstupaju od R za neku malu vrednost ΔR tj. $\Delta R \ll R$ tada će izlazni napon biti [46]:

$$U_{out} = \frac{\Delta R}{2R} U_{in} \quad (\text{A.16})$$

gde je U_{out} izlazni napon Vitstonovog mosta, U_{in} ulazni napon, R otpor pojedinačnih otpornika kod uravnoteženog mosta, istovremeno i otpor celog mosta i ΔR je promena otpornosti dijagonalnih otpornika.

Pretpostavićemo linearnu vezu između promene otpornosti meandra senzora i mase adsorbovane žive:

$$\Delta R = const \times m \quad (\text{A.17})$$

gde je $const$ konstanta proporcionalnosti. Kombinujući (A.14, A.16 i A.17) može se napisati:

$$U_{out} = \frac{U_{in}}{2R} \Delta R = \frac{U_{in}}{2R} const \times m = \frac{U_{in}}{2R} const \times MN_0 \frac{\beta C}{\beta C + 1}. \quad (\text{A.18})$$

Definisaćemo:

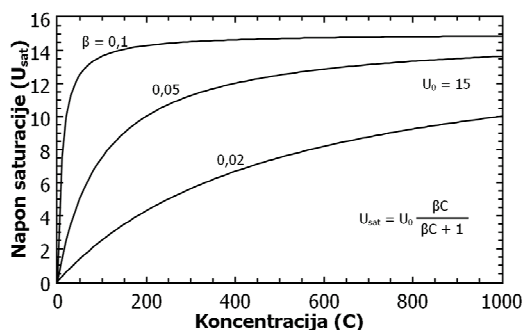
$$U_0 = \frac{U_{in}}{2R} \text{const} \times MN_0 \quad (\text{A.19})$$

gde je U_0 izlazni napon koji odgovara veoma velikoj primenjenoj koncentraciji, teorijski beskonačnoj.

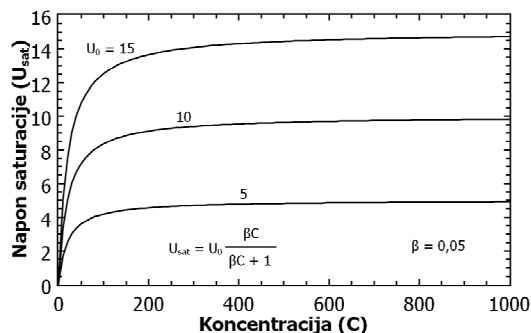
Izlazni napon U_{out} iz (A.18) zapravo odgovara saturaciji senzora i ovde ćemo ga nazvati saturacioni napon i obeležiti sa U_{sat} . Kombinujući (A.18) i (A.19) dobija se konačni izraz za napon saturacije senzora:

$$U_{sat} = U_0 \frac{\beta C}{\beta C + 1}. \quad (\text{A.20})$$

Ilustracije radi, na Sl. A.2 dato je ponašanje funkcije opisane Jed. (A.20) za različite parametre U_0 i β .



(a)



(b)

Sl. A.2 Ilustracija ponašanja funkcije date Jed. (A.20). (a) Pri konstantnom U_0 za različite vrednosti faktora β (b) pri konstantnom β za različite vrednosti U_0 .

Dodatak B

B.1 Vremenski zavisna Langmirova teorija adsorpcije

Prema Jed. (A.3) Dod. A može se odrediti brzina promene popunjenosti površine na koju se adsorbuje gas:

$$\alpha\theta\mu - \nu_1\theta_1 = \frac{d\theta_1}{dt} N_0 \quad (\text{B.1})$$

gde prvi član sa leve strane jednakosti predstavlja brzinu dolaženja atoma na površinu dok drugi član predstavlja brzinu otparavanja gasa sa površine u datom trenutku.

Zamenjujući u (B.1) identitet dat u Dod. A Jed. (A.4) dobija se sledeća diferencijalna jednačina:

$$\frac{d\theta_1}{dt} + \frac{\alpha\mu + \nu_1}{N_0}\theta_1 - \frac{\alpha\mu}{N_0} = 0. \quad (\text{B.2})$$

Rešenje ove diferencijalne jednačine predpostavljeno je u obliku:

$$\theta_1(t) = \theta_{1sat} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (\text{B.3})$$

gde je θ_{1sat} vrednost popunjenosti površine pri saturaciji i data je Jed. (A.6) Dod. A, t je vreme i τ je vremenska konstanta sistema gas-površina.

Rešavajući diferencijalnu jednačinu (B.2) dobiće se izraz za τ :

$$\tau = \frac{N_0}{\alpha\mu + \nu_1} = \frac{1}{\nu_1} \frac{N_0}{\sigma_1\mu + 1}. \quad (\text{B.4})$$

Koristeći smenu (7.4) Pog. 7 dobiće se konačno:

$$\tau = \frac{1}{\nu_1} \frac{N_0}{\beta C + 1}. \quad (\text{B.5})$$

Umesto vremenske zavisnosti popunjenosti površine može se izraziti vremenska zavisnost mase na površini ukoliko se izraz (B.3) pomnoži sa molarnom masom (M) i brojem centara adsorpcije (N_0):

$$m(t) = m_{sat} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right). \quad (\text{B.6})$$

Uzimajući u obzir pretpostavku linearnosti veze između adsorbovane mase i promene električne otpornosti meandra senzora Dod. C i Jed. (A.17) Dod. A, i osobina Vitstonovog mosta Jed. (A.16) Dod. A, može se u Jed. (B.6) preći na izlazni napon senzora umesto mase:

$$U_{out}(t) = U_{sat} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right). \quad (\text{B.7})$$

Dodatak C

C.1 Fuksova teorija provođenja u tankim slojevima

Fuks je zamislio porast otpornosti tj. pad provodnosti kod tankih slojeva kao posledicu rasejanja provodnih elektrona na površini [59]. Na Sl. C.1 dat je šematski prikaz razmatranja koje je dovelo do razvoja ove teorije. Veza između debljine tankog sloja i provodnosti data je sledećim izrazom [59]:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \frac{3}{8\kappa}(1 - \varepsilon) + \frac{3}{4\kappa} \int_0^\pi \sin^3 \theta |\cos \theta| \frac{(1 - \varepsilon)^2 \exp\left(-\frac{\kappa}{|\cos \theta|}\right)}{1 - \varepsilon \exp\left(-\frac{\kappa}{|\cos \theta|}\right)} d\theta \quad (\text{C.1})$$

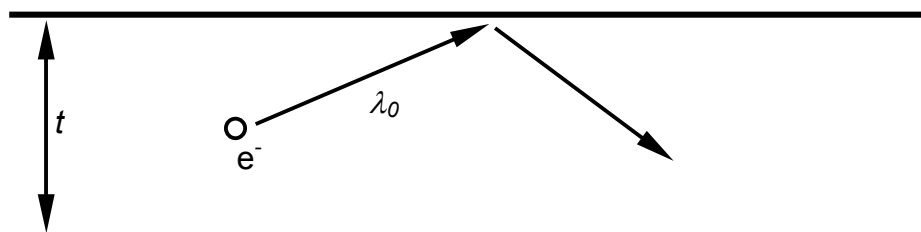
gde je σ provodnost tankog sloja, σ_0 provodnost punog materijala, θ ugao rasejanja elektrona, ε koeficijent elastičnog rasejanja elektrona i

$$\kappa = \frac{t}{\lambda_0} \quad (\text{C.2})$$

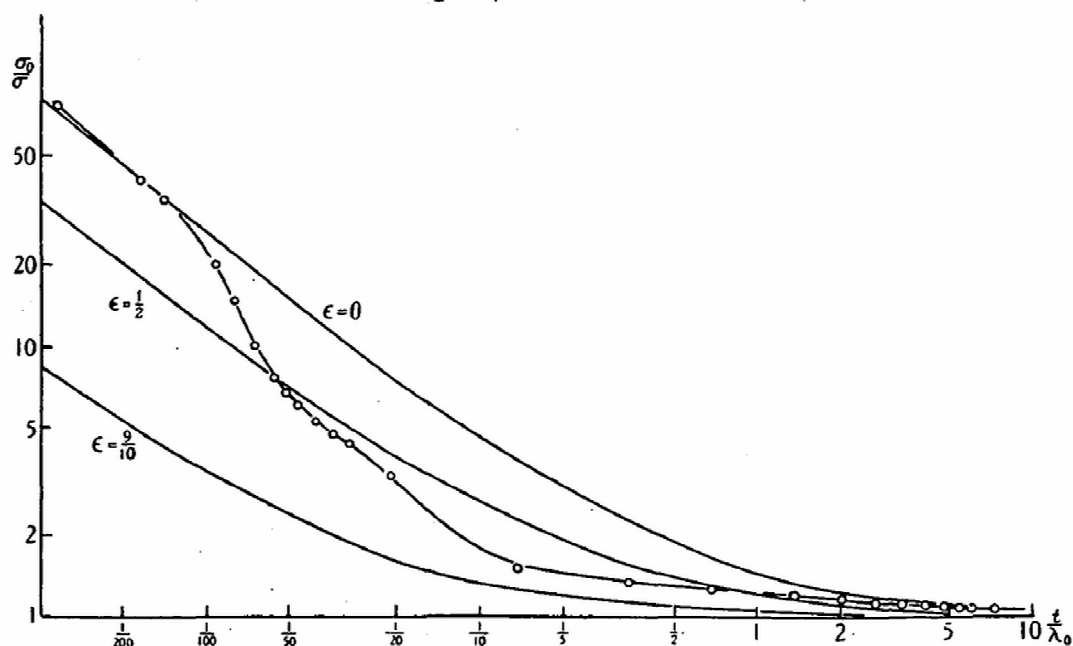
gde je t debljina tankog sloja i λ_0 srednji slobodni put elektrona u punom materijalu.

Na Sl. C.2 data je zavisnost odnosa σ_0/σ od faktora κ za različite vrednosti faktora ε . Vidi se da otpornost opada sa povećanjem debljine sloja i konvergira vrednosti jednakoj otpornosti punog materijala. Manji faktor ε znači manje elastično rasejanje elektrona na površini tankog sloja a time i veću otpornost. Kružići predstavljaju eksperimentalne tačke za cezijum pri predpostavljenom $\lambda_0 = 145 \text{ nm}$ [59].

Na Sl. C.3 data je zavisnost odnosa σ_0/σ od faktora ε za različite debljine tankog sloja u odnosu na srednji slobodni put elektrona u punom materijalu. Za deblje slojeve provodnost je veća ali pri promeni faktora ε ponašanje otpornosti pokazuje približnu linearnost.

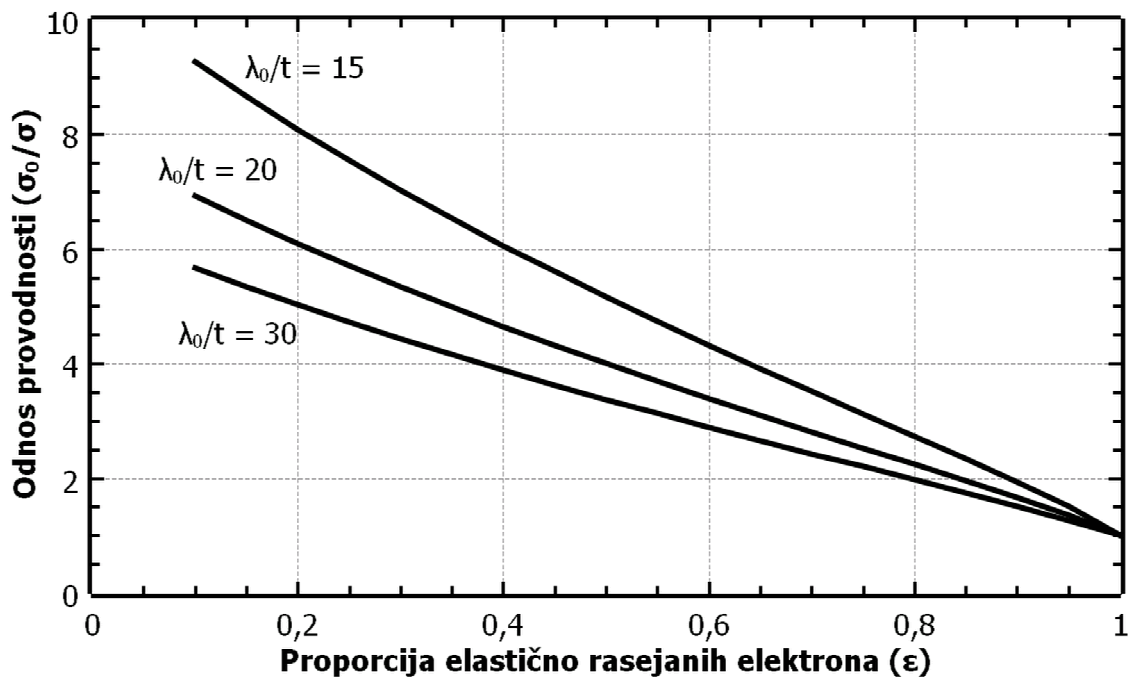


Sl. C.1 Šematski prikaz rasejanja elektrona na površini tankog sloja.



Sl. C.2 Zavisnost relativne provodnosti od odnosa debljine tankog sloja i srednjeg slobodnog puta elektrona u punom materijalu. Kružići predstavljaju eksperimentalne rezultate za cezijum pri $\lambda_0 = 145 \text{ nm}$. Preuzeto iz [59].

Ovde se može pretpostaviti da promena otpornosti kod senzora žive pri adsorpciji žive na površinu zlata potiče od promene faktora ε , tj. veća količina živinih atoma na površini dovodi do većeg broja neelastično rasejanih elektrona [45]. Kod senzora žive, relativna promena otpornosti meandra pri adsorpciji, čak i pri veoma velikim koncentracijama, je svega nekoliko promila u odnosu na ukupnu otpornost. Sa dijagrama na Sl. C.3 vidi se da za relativnu promenu otpornosti od nekoliko promila i relativna promena faktora ε bi bila reda nekoliko promila. Za ovako mali opseg promene faktora ε veza između ε i otpornosti tankog sloja je praktično linearna u celom domenu faktora ε tj. bez



Sl. C.3 Zavisnost provodnosti od proporcije elastično rasejanih elektrona za različite debljine tankog sloja u odnosu na srednji slobodni put elektrona u punom materijalu [45].

obzira na početnu vrednost. Ovo razmatranje daje ideju o motivaciji za pretpostavku o linearnosti veze između mase adsorbovane žive i promene otpornosti meandara Pog. 7 Jed. (7.5).

Reference

- [1] H. Bettin and H. Fehlauser, Density of mercury – measurements and reference values *Metrologia* **41** S16–S23 (2004).
- [2] J. Emsley, *The Elements* Oxford Chemistry Guides, Oxford Univ. Press, New York, NY (1995).
- [3] M. A. Baig *J. Phys. B* **16** 1511 (1983).
- [4] C. J. Sansonetti and J. Reader *Phys. Scr.* **63** 219 (2001).
- [5] J. C. Slater, Atomic Radii in Crystals *Journal of Chemical Physics* **41** (10) 3199–3205 (1964). DOI:10.1063/1.1725697
- [6] M. Morita, J. Yoshinaga and J. S. Edmondst, The Determination of Mercury Species in Environmental and Biological Samples *Pure & Appl. Chem.* **70** 8 1585-1615 (1998).
- [7] C. Hirayama, Z. Galus and C. Guminski, eds., Metals in Mercury, Vol. 25; International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC); in *Solubility Data Series* Pergamon Press, H. Clever, editor, New York, NY (1986).
- [8] Olaf Schulte and Wilfried B. Holzapfel, Phase diagram for mercury up to 67 GPa and 500 K, *PHYSICAL REVIEW B, Rapid Communications* **48** 18, 14009-14012 (1993).
- [9] Marcia L. Huber, Arno Laesecke and Daniel G. Friend *The Vapor Pressure of Mercury* (NISTIR 6643) National Institute of Standards and Technology, Boulder, CO 80303-3328, April (2006).
- [10] R. H. Busey and W. F. Giauque, The heat capacity of mercury from 15 to 330°K. Thermodynamic properties of solid, liquid and gas. Heat of fusion and vaporization. *J. Am. Chem. Soc.* **75** 806-809 (1953).
- [11] A.H. Wilson, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Cambridge 366 University Press, (1966).
- [12] Luiz Drude De Lacerda and Willem Salomons *Mercury from Gold and Silver Mining: A Chemical Time Bomb?* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany, (1998). ISBN 3-540-61724-8
- [13] Patricia A. D'Itri and Frank M. D'Itri, Mercury contamination: A human tragedy *Environmental Management* **2**(1) 3-16 (1978). DOI: 10.1007/BF01866442

Reference

- [14] A. Kobal and T. Dizdarević, The Health Safety Programme for Workers Exposed to Elemental Mercury at the Mine in Idrija *Water, Air and Soil Pollution* **97** 169-184 (1997).
- [15] European Commission, Directorate-General Environment Contract: (ENV.G.2/ETU/2007/0021) *Options for reducing mercury use in products and applications, and the fate of mercury already circulating in society* Final Report (2008).
- [16] Environmental Protection Agency, USA,
<http://epa.gov/mercury/index.html> Poslednji pristup 01. 11. 2012.
- [17] Andrew Hall Cutler *Amalgam Illness*. ISBN 0-9676168-0-8
- [18] Osram, Mercury,
http://www.osram.com/osram_com/sustainability/products/sustainability-criteria/key-performance-indicators/mercury/index.jsp
Poslednji pristup 01. 11. 2012.
- [19] Indoor liquid mercury spills,
http://www.michigan.gov/documents/mdch/MercurySpillQA_216567_7.pdf Poslednji pristup 01. 11. 2012.
- [20] A. Glodek and J. M. Pacyna, Mercury emission from coal-fired power plants in Poland *Atmospheric Environment* **43** 5668–5673 (2009).
- [21] Nilgun Erkek, Saliha Senel, Avni Sarac, Ulker Ertan and Can Demir Karacan, Being alive after a severe inorganic mercury intoxication *Eur J Pediatr* **169** 625–628 (2010). DOI 10.1007/s00431-009-1073-2
- [22] James V. Cizdziel and Yi Jiang, Concentrations of Gaseous Elemental Mercury in Ambient Air within an Academic Chemistry Building *Bull Environ Contam Toxicol* (86) 419–422 (2011). DOI 10.1007/s00128-011-0206-2
- [23] Kwan Schambach *Entwurf, Herstellung und Charakterisierung eines mikromechanischen Quecksilbersensors* Doktorska teza, Universitet Dortmund, Nemačka (2002).
- [24] *Sl. glasnik RS* br. 97/2010
- [25] *Sl. glasnik RS* br. 23/94
- [26] *Sl. glasnik RS* br. 105/03
- [27] *Sl. glasnik RS* br. 99/2010
- [28] *Sl. glasnik RS* br. 30/97 i 35/97 ispr.
- [29] Parisa A. Ariya and Kirk A. Peterson, *Chemical transformation of gaseous elemental mercury in the atmosphere; in Dynamics of mercury pollution on regional and global scales : atmospheric processes and human exposures around the world*, edited by Nicola Pirrone and Kathryn R. Mahaffey, Springer Science+Business Media Inc, New York, USA (2005).

- [30] Mercury in the Environment and Water Supply, http://people.uwec.edu/piercech/hg/mercury_water/cycling.htm Poslednji pristup 01. 11. 2012.
- [31] Morita M, Yoshinaga J, Edmondst J S, The Determination of Mercury Species in Environmental and Biological Samples *Pure & Appl. Chem.* **70** 8 1585-1615 (1998).
- [32] Determination of mercury in water by furnace atomic absorption spectrometry after reduction and aeration Darryl D. Siemer, Lynn Hageman *Anal. Chem.* **52**(1) 105–108 (1980). DOI: 10.1021/ac50051a025
- [33] Portable Mercury Vapor Analyzer. Preuzeto sa <http://www.mercury-instrumentsusa.com/TrackerIP.htm> Poslednji pristup 10. 10. 2012.
- [34] Kwan Schambach *Entwurf, Herstellung und Charakterisierung eines mikromechanischen Quecksilbersensors* Doktorska teza, Universitet Dortmund, Nemačka (2002).
- [35] S. Alegret, A. Merkoci eds. *Electrochemical sensor analysis in Comprehensive analytical chemistry* ed. D. Barcelo, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (2007).
- [36] Eugene P. Scheide and John K. Taylor, Piezoelectric Sensor for Mercury in Air, *Environ. Sci. Technol.* **8**(13) 1097–1099 (1974). DOI: 10.1021/es60098a002
- [37] Y.M. Sabri, S.J. Ippolito, J. Tardio, A.J. Atanacio, D.K. Sood and S.K. Bhargava, Mercury diffusion in gold and silver thin film electrodes on quartz crystal microbalance sensors *Sensors and Actuators B* **137** 246–252 (2009).
- [38] Z. Djurić, I. Jokić, Ž. Lazić, M. M. Smiljanić, D. Randelović, D. Vasiljević-Radović, K. Radulović, Mikrogredice od zlata za merenje malih koncentracija žive u gasovitoj sredini *Proc. 53rd Conference for Electronics, Telecommunications, Computers, Automation and Nuclear Engineering ETRAN* Vrnjačka Banja, June 15-18, MO4.1-1-4 (2009).
- [39] M.G. Schweyer, J.C. Andle, D.J. McAllister and J.F. Vetelino, An acoustic plate mode sensor for aqueous mercury *Sensors and Actuators B* **35** 170-175 (1996).
- [40] Chaoming Wang, Liyuan Ma, Mainul Hossain, Haining Wang, Shengli Zou, James J. Hickman, Ming Su, Direct visualization of molecular scale chemical adsorptions on solids using plasmonic nanoparticle arrays *Sensors and Actuators B* **150** 667–672 (2010).
- [41] John J. McNerney, Peter R. Buseck, Roland C. Hanson, Mercury Detection by Means of Thin Gold Films *Science* **178**(4061) 611-612 (1972).
- [42] V. Raffa, B. Mazzolai, V. Mattoli, A. Mondini, P. Dario, Model validation of a mercury sensor, based on the resistivity variation of a thin gold film, *Sensors and Actuators B* **114** 513–521 (2006).

Reference

- [43] Jerome. Preuzeto sa http://www.azic.com/ins_jerome.aspx Poslednji pristup 06. 11. 2012.
- [44] B. Mazzolai, V. Mattoli, V. Raffa, G. Tripoli, D. Accoto, A. Menciassi, P. Dario A microfabricated physical sensor for atmospheric mercury monitoring *Sensors and Actuators A* **113** 282–287 (2004).
- [45] Sarajlić Milija, Đurić Zoran, Jović Vesna, Modeling of the Conductivity Alteration in the Gold Thin Film-Based Mercury Sensor Using the Fuchs Theory *Proceedings of the 28th International Conference On Microelectronics (MIEL)* 151-153 (2012).
- [46] Bakshi AV, Bakshi UA *Electronic Measurements And Instrumentation* Technical Publications, Pune, India (2007).
- [47] V. Mattoli, B. Mazzolai, V. Raffa, A. Mondini, P. Dario, Design of a new real-time dosimeter to monitor personal exposure to elemental gaseous mercury *Sensors and Actuators B* **123** 158–167 (2007).
- [48] Brown RH, Monitoring the ambient environment with diffusive samplers: theory and practical considerations. *J. Environ. Monit.* **2** 1-9 (2000).
- [49] Kwan Schambach, Klaus Eden, Klaus Schumacher, Gerhard Wiegleb, Micromachined Mercury Sensor *32th European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC)* 24-26 September, Firenze, Italy (2002).
- [50] Kei Toda, Koji Ochi, Isao Sanemasa, NO-sensing properties of Au thin film *Sensors and Actuators B* **32** 15-18 (1996).
- [51] A9tech, <http://www.a9tech.com/> Poslednji pristup 13. 11. 2012.
- [52] Gerber Wizard, <http://muehlhaus.com/> Poslednji pristup 13. 11. 2012.
- [53] D. D. Schloyer, P. G. Winchell, R. W. Phillips, M.R. Lund, Recrystallization of Compacted Gold Foil Specimens *Journal of Dental Research* **56** 486 (1977). DOI: 10.1177/00220345770560050701.
- [54] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass mica and platinum *Journal of the American Chemical Society* **40** 1361–1403 (1918).
- [55] V. Mattoli, B. Mazzolai, V. Raffa, A. Mondini, P. Dario, Design of a new real-time dosimeter to monitor personal exposure to elemental gaseous mercury *Sensors and Actuators B* **123** 158–167 (2007).
- [56] R. H. Brown, Monitoring the ambient environment with diffusive samplers: theory and practical considerations *J. Environ. Monit.* **2** 1-9 (2000).
- [57] Milija Sarajlić, Zoran Đurić, Vesna Jović, Srđan Petrović, Dragana Đorđević “An adsorption-based mercury sensor with continuous readout” *Microsystem Technologies* (2012) u štampi.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00542-012-1679-6>.

Reference

- [58] Milija Sarajlić, Zoran Đurić, Vesna Jović, Srđan Petrović, Dragana Dorđević, Detection Limit for an Adsorption-Based Mercury Sensor *Microelectronic Engineering* **103** 118–122 (2013).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2012.10.009>.
- [59] K. Fuchs, H. H. Wills, The Conductivity of Thin Metallic Films According to the Electron Theory of Metals *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* Cambridge University Press **34** 100-108 (1938).

Biografija autora

Milija Sarajlić je rođen 13. 06. 1972. godine u Beogradu, gde je stekao osnovno i srednje obrazovanje. Diplomirao je na Fizičkom Fakultetu Univerziteta u Beogradu 2002. godine, sa srednjom ocenom 8,86 u toku studija i ocenom 10 na diplomskom radu. Završio je magistraturu na Elektroteničkom Fakultetu Univerziteta u Beogradu, 2007. godine, sa temom "Modelovanje SOI (silicijum na izolatoru) MOS FET tranzistora". Na doktorske studije na smeru Primenjena i kompjuterska fizika na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu upisao se 2010. godine. Kandidat je od 2002. godine zaposlen na Institutu za hemiju tehnologiju i metalurgiju, Centar za mikroelektronske tehnologije i monokristale u Beogradu na projektima Ministarstva za obrazovanje i nauku.

Milija Sarajlić je počeo svoj naučnoistraživački rad u Centru za mikroelektronske tehnologije i monokristale (CMTM) 2002. U karijeri se bavio različitim oblastima istraživanja kao što su tehnologija tankih slojeva, tehnologija poluprovodnika, plazmonske i fotonske materijali, tranzistori sa efektom polja u strukturi silicijuma na izolatoru, optička metrologija i hemijski senzori.

U svojim novijim istraživanjima se uglavnom bavi proučavanjem hemijskih senzora sa posebnim osvrtom na senzore teških metala, specijalno žive.

Rezultate svog naučno istraživačkog rada je publikovao u 11 radova u međunarodnim časopisima od čega su 4 u časopisima sa IF > 1, 8 saopštenja na međunarodnim skupovima koji su štampani u celini i 2 saopštenja na skupovima od nacionalnog značaja koji su štampani u celini. Devetnaest radova Milije Sarajlića je citirano 21 puta (bez autocitata i citata koautora).

Trenutno je zaposlen na IHTM CMTM u zvanju Istraživač saradnik na projektu Ministarstva za nauku i obrazovanje br. TR 32008.

U periodu od 15. 10. 2008. do 01.03. 2010. godine, radio je kao istraživač, na Tehničkom Univerzitetu u Delftu, Holandija. U periodu od 01. 09. 2010. do 01. 12. 2010. bio je gostujući istraživač u sinhrotronskoj laboratoriji DEJZI (DESY) u Hamburgu, Nemačka.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани **Милија Сарајлић**

број индекса **27-Д**

Изјављујем

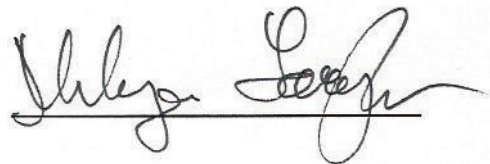
да је докторска дисертација под насловом

Микроелектронски сензор елементарне живе (Hg) у гасној фази

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 11. 02. 2013.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Milija Sarajlic', written over a horizontal line.

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора **Милија Сарајлић**

Број индекса **27-Д**

Студијски програм **Примењена и компјутерска физика**

Наслов рада **Микроелектронски сензор елементарне живе (Hg) у гасној фази**

Ментор **Др Зоран Ђурић**

Потписани **Милија Сарајлић**

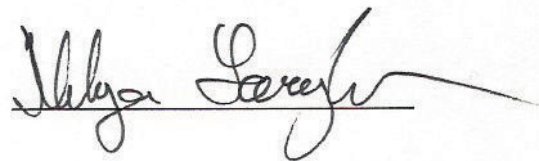
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 11. 02. 2013.



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Микроелектронски сензор елементарне живе (Hg) у гасној фази

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 11. 02. 2013.

