

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **033789**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.11.26

(51) Int. Cl. **G01N 27/407** (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(21) Номер заявки
201700589

(22) Дата подачи заявки
2016.11.21

(54) **СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МУЛЬТИЭЛЕКТРОДНОГО ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКОГО ЧИПА НА ОСНОВЕ МЕМБРАНЫ НАНОТРУБОК ДИОКСИДА ТИТАНА**

(43) **2018.07.31**

(56) RU-C2-2371713
US-B2-7011737
EP-A1-2000797
CN-A-101509887
KR-A-20160014123

(96) **2016000102 (RU) 2016.11.21**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ "САРАТОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ГАГАРИНА Ю.А." (СГТУ
ИМЕНИ ГАГАРИНА Ю.А.) (RU)**

(72) Изобретатель:
**Федоров Федор Сергеевич, Васильков
Михаил Юрьевич, Сысоев Виктор
Владимирович, Лашков Андрей
Витальевич, Варезников Алексей
Сергеевич (RU)**

(57) Изобретение относится к области сенсорной техники и нанотехнологий, в частности к способам изготовления устройств распознавания и детектирования компонентов газовых смесей. Способ изготовления мультиэлектродного газоаналитического чипа на основе мембраны нанотрубок диоксида титана включает формирование массива упорядоченных нанотрубок TiO_2 из титана методом электрохимического анодирования во фторидном электролите с последующим растворением титанового субстрата в метиловом спирте с добавкой брома, промывкой полученной мембраны в спиртах и вытягиванием ее из раствора на поверхность подложки чипа, на которой формируются (или сформированы ранее) полосковые электроды, для возможности проведения электрических измерений сопротивлений участков мембраны. При функционировании чип подвергают воздействию газовой среды, записывают изменение сопротивления сегментов мембраны нанотрубок диоксида титана, размещенных между каждой парой полосковых электродов, и обрабатывают векторный сигнал от всего набора сегментов методами распознавания образов для определения вида газовой смеси. Результатом является изготовление высокочувствительного и газоселективного мультиэлектродного газоаналитического чипа достаточно простым способом с низкой себестоимостью.

B1**033789****033789****B1**

Настоящее изобретение относится к области сенсорной техники и нанотехнологий, в частности к способам изготовления устройств распознавания и детектирования компонентов газовых смесей.

Известен способ изготовления газосенсорного устройства на основе прессованных платинированных нанотрубок (НТ) диоксида титана TiO_2 для определения водорода H_2 в воздухе (патент РФ № 2371713). Принцип работы сенсора состоит в изменении разности потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения под действием адсорбции водорода на поверхности рабочего электрода. Электроды получают методом послойного прессования в металлической пресс-форме, которая одновременно выступает и в роли корпуса устройства. Активным материалом рабочего электрода служат НТ TiO_2 с добавкой платины в количестве 2,5 вес.% в виде нанокластеров (10-50 нм), в качестве носителя которых используют войлок. Тубулярный диоксид титана осаждают методом высокотемпературного изотермического испарения хлоридного флюса, далее НТ платируются разложением гексахлороплатиновой кислоты H_2PtCl_6 . Электролитом выступает твердый протонный проводник. Сенсор позволяет определять H_2 в воздушной смеси при концентрации 0,01-5% и отличается быстродействием и стабильностью работы в условиях высокой влажности в интервале температур от -65 до +59°C.

Недостатками способа являются его сложность, трудоемкость осуществления, отсутствие контроля параметров получаемых наноструктур (длина, внутренний диаметр) и их низкая упорядоченность.

Известен способ изготовления сенсора H_2 хеморезистивного типа на основе НТ диоксида титана, полученных электрохимическим анодированием Ti и модифицированных палладием (патент КНР на изобретение № 102297881). Применение метода электрохимического анодирования титана в отличие от гидротермального синтеза позволяет получить массив упорядоченных НТ с развитой поверхностью, имеющих чувствительность и селективность сенсора к водороду, при комнатной температуре в диапазоне концентраций 125-20000 ppm (particle per million).

Недостатки такого способа изготовления сенсора обусловлены присутствием металлического подслоя-носителя НТ, который способен вызывать искажение получаемых данных с вероятностью детектирования ошибочного сигнала, а также возможностью возникновения короткого замыкания при запылении пространства между нанотрубками металлом.

Известен способ изготовления газового сенсора сложной слоистой структуры (патент США на изобретение № 7011737). Сенсор включает один или несколько электроизоляционных слоев, проводящий фольгированный слой субстрата, слой нанотубулярного диоксида титана, проводящие металлические слои и т.д. Дополнительно используется источник света из ближней видимой и УФ-области с целью очистки от загрязнителей (остатки жидкой нефти, различные патогены, белки) за счет их разложения на поверхности НТ, что позволяет увеличить срок службы сенсорного устройства.

Недостатком такого способа является сложность его реализации и, как следствие, ожидаемая повышенная себестоимость конечного изделия.

Наиболее близким аналогом к заявляемому изобретению является способ изготовления газосенсорного чипа, у которого в качестве чувствительного элемента используются НТ TiO_2 , допированные ионами хрома Cr^{3+} (заявка Германии на изобретение № 102011106685). Такая модификация позволяет получить полупроводниковую структуру р-типа, чувствительную к диоксиду азота NO_2 , с пределом детектирования около 20 ppm. Использование НТ на подложке позволяет реализовать различные конструкции сенсора, в рамках которой электроды могут наноситься как на поверхность слоя НТ, так и на металлический титан (субстрат) напылением через маску или с помощью проводящего клея.

Недостатки данного способа изготовления сенсора связаны с наличием остаточного слоя металлического титана, который создает шумовые помехи и может привести к короткому замыканию.

Общим недостатком всех отмеченных конструкций сенсоров, изготовленных вышеописанными способами, является низкая селективность к одному газу и/или газовой смеси, что связано с фундаментальными ограничениями избирательности газочувствительных центров на поверхности НТ оксида титана.

Задачей заявляемого изобретения является реализация способа изготовления мультиэлектродных газоаналитических чипов на основе мембраны НТ диоксида титана, который позволяет формировать газосенсорный материал - мембрану НТ TiO_2 без металлического подслоя и с характерной морфологией тонкостенных трубок в нанометровом диапазоне, в результате чего сенсорные сегменты изготовленного чипа имеют низкий порог детектирования газов, а селективность детектирования обеспечивается за счет анализа отклика всего набора сенсорных сегментов чипа.

Способ изготовления мультиэлектродных газоаналитических чипов на основе мембраны нанотрубок диоксида титана характеризуется тем, что нанотрубки диоксида титана формируют методом электрохимического анодирования титана в электрохимической ячейке в электролите с добавкой фторида аммония до 1 мас.% при постоянном напряжении в течение 20-300 мин до завершения формирования нанотрубок высотой до 10 мкм и толщиной стенок до 100 нм, остатки титанового подслоя удаляют в растворе метилового спирта с добавкой брома в объемном соотношении 1:8 - 1:10 при комнатной температуре, полученную мембрану из нанотрубок диоксида титана последовательно промывают в спиртовых растворах до удаления следов раствора травления и переносят в емкость, где помещают на поверхность дистиллированной воды, откуда мембрану из нанотрубок диоксида титана осаждают на поверхность

подложки чипа путем вытягивания из раствора и сушат на воздухе при комнатной температуре до удаления воды.

В качестве электролитов используют водные, водно-органические и органические растворы, содержание воды в которых варьируется от 2 до 92 мас. %.

При анодировании в водных растворах прикладывают постоянное напряжение в интервале от 10 до 100 В.

При анодировании в органических и водно-органических растворах прикладывают постоянное напряжение в интервале от 10 до 150 В.

Для промывки полученной мембраны нанотрубок диоксида титана применяют метиловый и этиловый спирты или их смеси.

В качестве подложки чипа используют окисленный кремний, стекло, оксид алюминия и другие диэлектрические материалы. На подложке чипа формируют набор компланарных полосковых электродов либо до, либо после осаждения мембраны НТ диоксида титана методами микроэлектронных технологий из Pt, Au и других металлов, образующих омический контакт с мембраной из НТ диоксида титана и стабильных при нагреве до 450°C.

Технический результат заявляемого изобретения заключается в возможности изготовления высокочувствительного и газоселективного мультиэлектродного газоаналитического чипа достаточно простым способом с низкой себестоимостью. Использование в заявляемом способе метода электрохимического анодирования, осуществляемого с определенными подобранными параметрами, а именно тип и состав электролита, время и напряжение формирования, позволяет получать массивы плотноупакованных нанотрубок TiO_2 , ось которых ориентирована нормально к подложке, лишенных фонового воздействия металлического субстрата и обладающих высокой степенью упорядоченности. Кроме того, применение в способе нанесения мембраны НТ техники вытягивания из раствора существенно упрощает изготовление сенсора и позволяет реализовывать различные конструкции сенсоров.

Описание предлагаемого изобретения представлено на фиг. 1-9, где на фиг. 1 - схема изготовления мультиэлектродного газоаналитического чипа на основе мембраны НТ TiO_2 согласно заявленному способу; на фиг. 2 - фотография образца мультиэлектродного чипа на основе мембраны НТ TiO_2 ; на фиг. 3 - фотографии мембраны НТ TiO_2 , осажденной на поверхность мультиэлектродного чипа, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа; на фиг. 4 - экспериментальная установка для проведения газочувствительных измерений образца мультиэлектродного чипа на основе мембраны НТ TiO_2 с указанием основных блоков; на фиг. 5 - графические изображения отклика сегментов мультиэлектродного чипа на основе мембраны НТ TiO_2 к воздействию паров изопропилового спирта концентрацией 1, 3 и 8 ppm при рабочей температуре нагрева чипа до 250°C (а) и 300°C (б); на фиг. 6 - график относительного изменения величины сопротивления сегментов мультиэлектродного чипа на основе мембраны НТ TiO_2 при воздействии воздушных смесей с различной концентрацией паров изопропилового спирта; на фиг. 7 - графические изображения отклика сегментов мультиэлектродного чипа на основе мембраны НТ TiO_2 к воздействию паров этилового и бутилового спиртов концентрацией 1, 3, 8 ppm при рабочей температуре нагрева чипа до 250°C (а), 300°C (б); на фиг. 8 - график относительного изменения величины сопротивления сегментов мультиэлектродного чипа на основе мембраны НТ TiO_2 при воздействии воздушных смесей с различной концентрацией паров этилового и бутилового спиртов при рабочей температуре нагрева чипа до 250°C (а) и 300°C (б); на фиг. 9 - векторные сигналы сегментов мультиэлектродного чипа на основе мембраны НТ TiO_2 , обработанные методом распознавания образов (метод линейно-дискриминантного анализа), при воздействии воздуха [1], смесей паров этанола [2], изопропанола [3] и бутанола [4] с воздухом в концентрациях 3 и 8 ppm каждый при температуре 250 и 300°C.

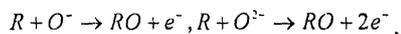
Способ изготовления мультиэлектродного газоаналитического чипа на основе мембраны НТ TiO_2 осуществляют следующим образом.

НТ TiO_2 формируют методом электрохимического анодирования [J.M. Macak et al. *TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications*//*Curr. Opin. Solid State & Mater. Sci.* - V. 11. - 2007. - P. 3-18]. Процесс проводят в ячейке из тефлона или другого диэлектрического материала, содержащей два электрода - катод и анод. В качестве катода применяют электрод из стали, графита, платины или другого инертного токопроводящего материала. Анодом служит титановая фольга, например, сорта ВТ1-1 или аналогичная, с содержанием основного компонента не менее 99,0%, толщиной 10-100 мкм. Поверхность фольги подвергают предварительной полировке в водном растворе, содержащем 200-250 г/л солянокислого гидроксилamina $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ и 60-80 г/л фторида аммония NH_4F (в соответствии с технологией, описанной в патенте РФ на изобретение № 2260634). Полировочное травление проводят при температуре 80-90°C в течение 2-5 мин. Затем осуществляют анодирование при комнатной температуре без перемешивания в водном, водно-органическом или органическом электролите с содержанием воды от 2 до 92 мас. % с добавкой NH_4F менее 1 мас. % при постоянном напряжении от 10 до 100 В в водных и водно-органических электролитах и до 150 В в органических электролитах в течение 20-300 мин. Полученный массив НТ TiO_2 на металлическом субстрате очищают этиловым спиртом, дистиллированной водой и сушат на воздухе при комнатной температуре.

Мембрану из НТ TiO_2 отделяют от металлического субстрата с помощью метода селективного хи-

мического травления в растворе брома в метиловом спирте (без следов воды) с объемным соотношением 1:8-1:10 при температуре 20-25°C в течение нескольких часов до полного растворения титана. После травления мембрану очищают от продуктов растворения титана последовательно в метаноле, этаноле или в их смесях и переносят в емкость, где помещают на поверхность дистиллированной воды. Подложку, на которую осуществляют осаждение мембраны НТ TiO₂, промывают в ацетоне и дистиллированной воде и сушат на воздухе при температуре 50-55°C. Затем погружают подложку в сосуд с водой, содержащий на поверхности мембрану НТ TiO₂. Под углом к водной поверхности вытягивают подложку так, чтобы мембрана равномерно осадилась на поверхность подложки подобно методу Ленгмюра-Блоджетт. После осаждения полученную структуру сушат на воздухе при комнатной температуре до удаления воды. Если на подложке до осаждения мембраны НТ TiO₂ не было сформировано набора электродов, то их наносят поверх мембраны на этом этапе. На заключительном этапе разваривают полученный мультиэлектродный чип в многотырьковый корпус, выполненный из диэлектрического материала и имеющий количество выводов не менее количества электродов чипа.

Для применения в качестве газоаналитического устройства данный чип размещают в приборе или испытательном стенде, оборудованном соответствующим чипу посадочным местом, который позволяет измерение сопротивлений каждого участка мембраны НТ TiO₂ между всеми парами электродов в наборе, называемых сенсорными сегментами. Поскольку плотность мембраны и электрическая перколяция между отдельными нанотрубками различны в различных сегментах, сопротивление этих сенсорных сегментов и соответственно газочувствительность также различаются. При нагреве подложки чипа до температуры 250-450°C на поверхности нанотрубок возможно протекание обратимых реакций между различными газами-восстановителями R и хемосорбированным кислородом O и/или гидроксильными группами, например



в результате которых изменяется концентрация свободных электронов, так что в среде газ-окислителей (кислород, азот и пр.) проводимость НТ TiO₂ уменьшается, а в среде газ-восстановителей увеличивается. Причем, так как толщина стенок нанотрубок мала по сравнению с приповерхностной областью пространственного заряда, образованной вследствие наличия хемосорбированных частиц, проводимость всех НТ эффективно модулируется даже при малых концентрациях газов, что ведет к высокой газочувствительности. При этом полная проводимость сенсорных сегментов чипа определяется не только проводимостью каждой нанотрубки в мембране, но и контактами между ними, величина электрического потенциала в которых также изменяется под воздействием газов. В результате газовый отклик всех сенсорных сегментов чипа различается, что позволяет формировать векторный сигнал чипа, компонентами которого являются отклики каждого сегмента. Поскольку характер взаимодействия газов и/или газовых смесей с мембраной НТ TiO₂ является нелинейным, то векторные сигналы чипа к различным газам оказываются отличными для разных газов или газовых смесей. Обработывая эти векторные сигналы чипа методами распознавания образов, можно селективно определять вид газа или газовой смеси, на которые была проведена калибровка согласно "мультисенсорному" подходу (Сысоев В.В., Мусатов В. 10. Газоаналитические приборы "электронный нос"//Саратов: Сарат. гос. тех. ун-т. -2011, -100 с.).

Таким образом, в результате осуществления данного способа получают мультиэлектродный газоаналитический чип меморезистивного типа с нанесенной мембраной из плотноупакованных нанотрубок диоксида титана, которые обладают упорядоченной структурой и стенками в нанометровом диапазоне, что позволяет получить высокую чувствительность к примесям газ-восстановителей.

Пример реализации способа.

НТ TiO₂ изготавливали методом электрохимического анодирования в тefлоновой ячейке, содержащей стальной сетчатый катод. Анодом служила титановая фольга сорта ВТ1-1 с содержанием основного компонента не менее 99,6% и толщиной 100 мкм. Поверхность фольги подвергалась предварительной химической полировке в растворе, содержащем 250,0 г/л солянокислого гидроксиламина и 80,0 г/л фторида аммония. Травление происходило при температуре 85-90°C в течение 3-5 мин. Анодирование осуществлялось при комнатной температуре без перемешивания в электролите, состоящем из глицерина и дистиллированной воды в соотношении 3:1 с добавкой 0,75 мас.% NH₄F, при постоянном напряжении 45 В в течение 60 мин. Полученный массив НТ TiO₂ на металлическом субстрате очищался этиловым спиртом, дистиллированной водой и сушился на воздухе при комнатной температуре.

Мембрану из НТ TiO₂ отделяли от металлического субстрата с помощью метода селективного химического травления в растворе брома в метаноле (без следов воды) с объемным соотношением 1:9 при комнатной температуре в течение 3 ч. После травления мембрану очищали от продуктов растворения титана чередующейся промывкой в растворах метанола и этанола до удаления следов раствора брома и помещали в емкость с дистиллированной водой.

В качестве подложки для осаждения мембраны НТ TiO₂ использовали пластину окисленного кремния размером 10×10 мм², на фронтальной стороне которой были нанесены 39 полосковых электродов из Pt, каждый толщиной около 1 мкм и шириной дорожки около 100 мкм с межэлектродным расстоянием 70-100 мкм. По краям фронтальной стороны подложки были нанесены меандровые полоски из Pt, ис-

пользуемые в качестве терморезисторов для определения температуры подложки при функционировании чипа. На тыльную сторону подложки были нанесены четыре нагревателя меандрового типа из Pt с геометрическими размерами, такими же как и у полосковых электродов на фронтальной стороне, предназначенные для нагрева и поддержания рабочей температуры чипа во время его функционирования.

Данную подложку промывали последовательно в ацетоне и дистиллированной воде и сушили на воздухе при температуре 50°C. Затем размещали подложку в сосуде с водой, содержащем на поверхности мембрану НТ TiO₂, под углом к водной поверхности и вытягивали ее с малой скоростью так, чтобы мембрана равномерно осадилась на поверхность подложки поверх компланарных электродов. Полученную структуру сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч, после чего разваривали проволокой из золота диаметром 40 мкм в 50-штырьковый керамический корпус (Siebert, Швейцария).

Схема изготовленного мультиэлектродного газоаналитического чипа представлена на фиг. 1. На фиг. 2 показана фотография в сканирующем электронном микроскопе мультиэлектродного чипа с нанесенной на его часть мембраной НТ TiO₂, а на фиг. 3 - поверхность мембраны НТ TiO₂ с различным увеличением в сканирующем электронном микроскопе.

Измерение газочувствительных характеристик мультиэлектродного газоаналитического чипа с осажденной мембраной НТ TiO₂ проводилось с помощью экспериментального стенда (фиг. 4), включающего три основных блока: электроизмерительную систему (поз. 1, фиг. 4), систему напуска тестовых газов (поз. 2, фиг. 4) и систему регулируемого нагрева чипа. Функционирование измерительной системы обеспечивали аналогово-цифровая измерительная плата National Instruments BN6259 совместно с предусилителем тока SRS SR570, подключенные к персональному компьютеру с помощью USB и RS-232 портов, которые позволяли в программной среде LabView проводить измерения сопротивлений всех сегментов чипа величиной до 10 ГОм. Поочередное подключение сегментов чипа к измерительной плате осуществлялось мультиплексорной системой реле со скоростью 0,5-1 с/сегмент. Тестовые газы одного типа (газ-восстановители): этанол, изопропанол и бутанол генерировались с помощью газового генератора Owlstone OVG 4 (Великобритания) на уровне концентраций 1-10 ppm в смеси с воздухом и по системе независимых герметичных газопроводов с постоянной скоростью потока подводились в камеру с чипом. Рабочая температура чипа поддерживалась равной 250 или 300°C.

На фиг. 5 представлен хеморезистивный отклик чипа к парам изопропанола при нагреве до 250°C (фиг. 5а) и 300°C (фиг. 5б). Черной линией выделены медианные значения сопротивления сегментов по всему набору. Видно, что в присутствии паров спиртов сопротивление НТ TiO₂ обратимо уменьшается. На фиг. 6 представлена зависимость медианного хеморезистивного отклика сегментов чипа как относительного изменения сопротивления от концентрации изопропанола в смеси с чистым воздухом при различных рабочих температурах.

Аналогичные тестовые измерения чипа были выполнены при воздействии паров этанола и бутанола, которые также показали наличие хеморезистивного отклика - уменьшения сопротивления сегментов мембраны НТ TiO₂, но отличающейся величины (фиг. 7, 8).

Для демонстрации возможности селективного определения различных газов векторные отклики чипа - как совокупности изменения сопротивлений сегментов мембраны НТ TiO₂, были обработаны линейно-дискриминантным методом анализа (ЛДА) (Henrion, R., Henrion, G. Multivariate daten analyse/Springer-Verlag: Berlin, 1995). Выборки газовых откликов были выделены в количестве 24 векторных сигналов чипа к каждому газу. Доверительная вероятность составляла 0,95. На фиг. 9 представлены результаты ЛДА-обработки в виде трехмерных фазовых диаграмм, на которых точки, соответствующие ЛДА-обработанным векторным сигналам чипа к различным видам паров (этанол, изопропанол, бутанол), имеющих в одинаковой концентрации в смеси с воздухом, уверенно разделяются. Характеристическими показателями служат расстояния между центрами кластеров данных, соответствующих воздуху и парам определяемых спиртов (поз. А-Г, фиг. 9), которые, очевидно, различаются для различных концентраций и рабочих температур.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления мультиэлектродного газоаналитического чипа на основе мембраны нанотрубок диоксида титана, характеризующийся тем, что нанотрубки диоксида титана формируют методом электрохимического анодирования титана в электрохимической ячейке в электролите с добавкой фторида аммония до 1 мас.% при постоянном напряжении в течение 20-300 мин до завершения формирования нанотрубок высотой до 10 мкм и толщиной стенок до 100 нм, остатки титанового подслоя удаляют в растворе метилового спирта с добавкой брома в объемном соотношении 1:8-1:10 при комнатной температуре, полученную мембрану из нанотрубок диоксида титана последовательно промывают в спиртовых растворах до удаления следов раствора травления и переносят в емкость, где помещают на поверхность дистиллированной воды, откуда мембрану из нанотрубок диоксида титана осаждают на поверхность подложки чипа путем вытягивания из раствора и сушат на воздухе при комнатной температуре до удаления воды.

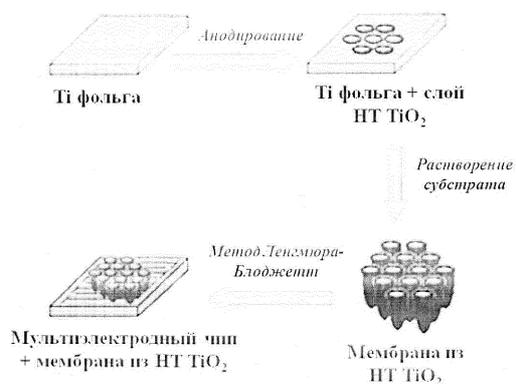
2. Способ по п.1, характеризующийся тем, что в качестве электролитов используют водные, водно-

органические или органические растворы с содержанием воды от 2 до 92 мас. %.

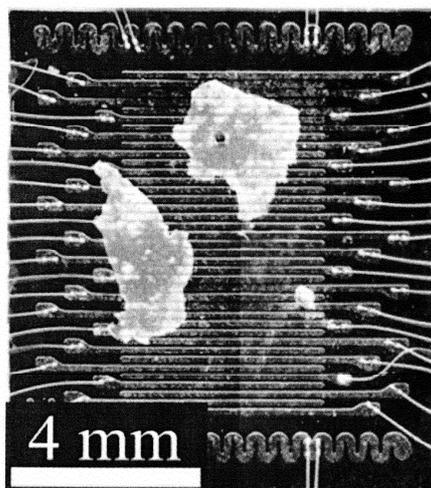
3. Способ по п.2, характеризующийся тем, что при анодировании в водных растворах прикладывают постоянное напряжение в интервале от 10 до 100 В.

4. Способ по п.2, характеризующийся тем, что при анодировании в органических и водно-органических растворах прикладывают постоянное напряжение в интервале от 10 до 150 В.

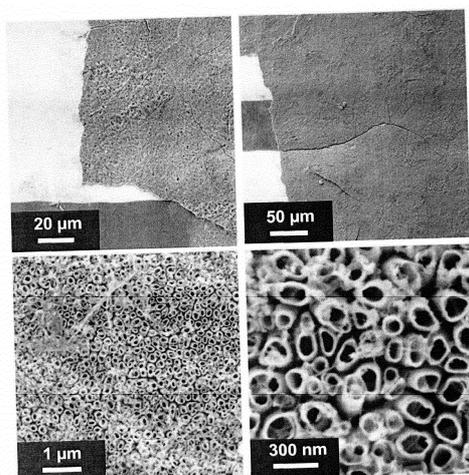
5. Способ по п.1, характеризующийся тем, что для промывки полученной мембраны нанотрубок диоксида титана применяют метиловый и этиловый спирты или их смеси.



Фиг. 1



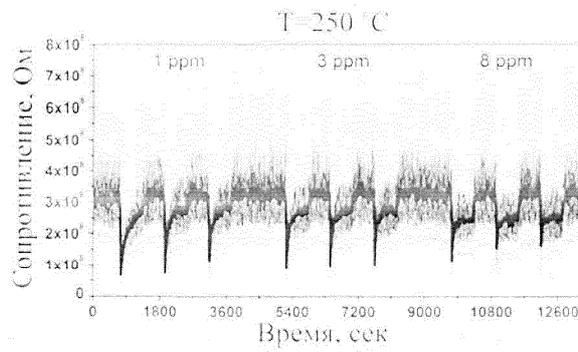
Фиг. 2



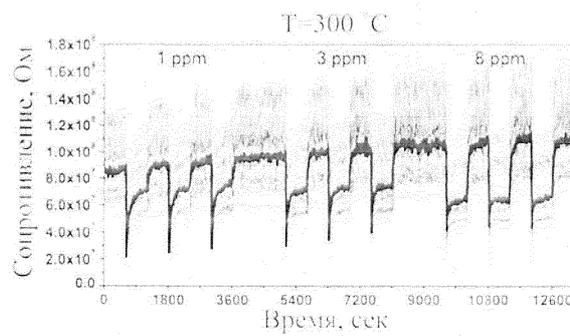
Фиг. 3



Фиг. 4

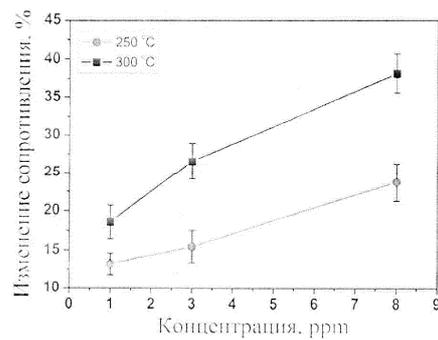


(а)

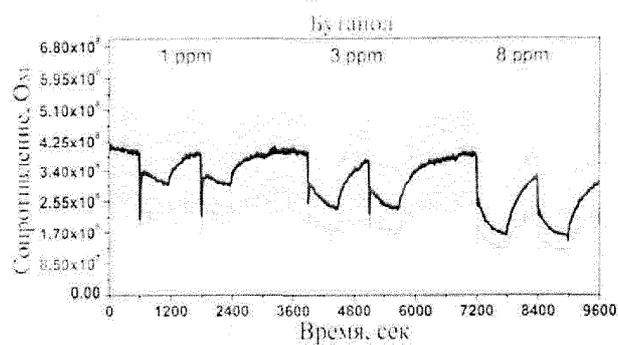
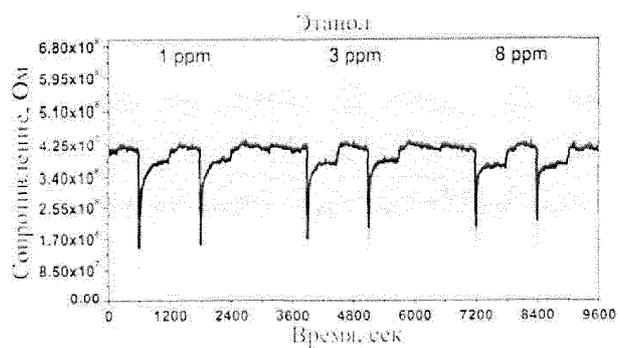


(б)

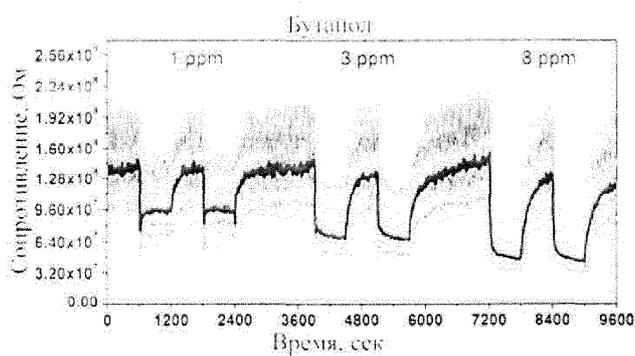
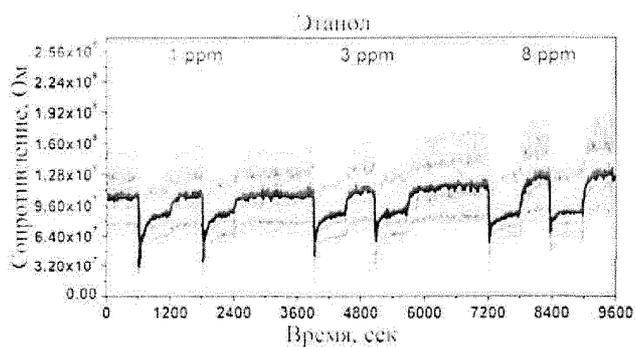
Фиг. 5



Фиг. 6

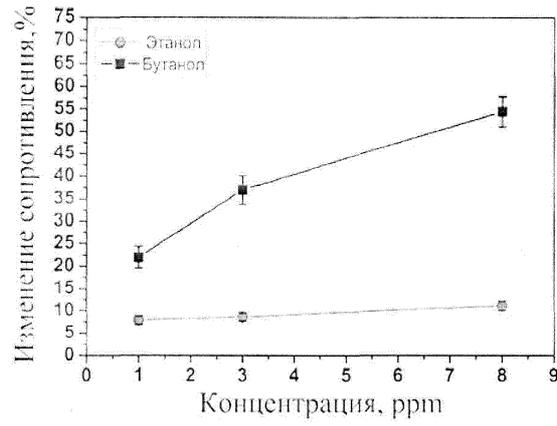


(а)

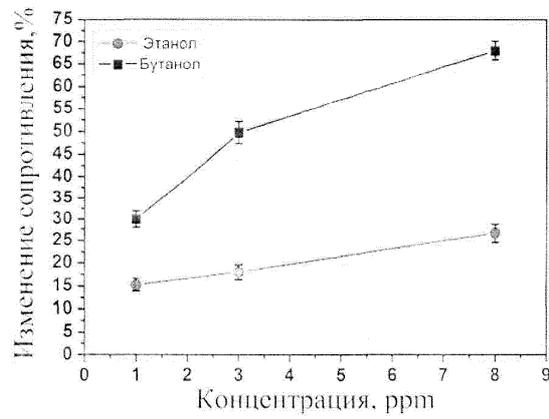


(б)

Фиг. 7

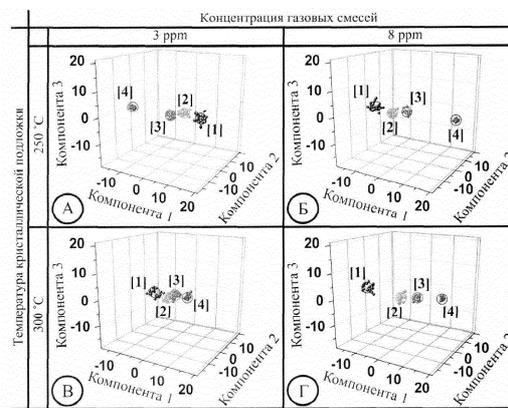


(а)



(б)

Фиг. 8



Фиг. 9

