

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **223872**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **399900**

(22) Data zgłoszenia: **11.07.2012**

(51) Int.Cl.
C01B 21/06 (2006.01)
C30B 29/40 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C30B 25/00 (2006.01)

(54)

Sposób wytwarzania nanokrystalicznych proszków azotku galu GaN

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

03.12.2012 BUP 25/12

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.10.2016 WUP 10/16

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JERZY FRANCISZEK JANIK, Radziszów, PL
MARIUSZ DRYGAŚ, Kraków, PL
MIROSŁAW BUĆKO, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzech. pat. Patrycja Rosół

PL 223872 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nanokrystalicznych proszków azotku galu GaN, znajdujących zastosowanie w elektronice, optoelektronice i technice.

Azotek galu GaN należy do półprzewodników nowej generacji, obecnie decydującym o rozwoju optoelektroniki. Chociaż główne obszary jego wykorzystania związane są z formami monokrystalicznymi i cienkimi warstwami („niebieska” emisja światła), to nanokrystaliczne proszki GaN mogą znaleźć wiele innych ważnych zastosowań. Szczególnie, gdyby były łatwo dostępne i odpowiednio tanie. Mogłyby wtedy być rozważane, na przykład, do wytwarzania wytrzymałych mechanicznie kształtek azotku galu w procesie wysokotemperaturowego i wysokociśnieniowego spiekania, jako nanopodłoża dla wielofunkcyjnych materiałów poprzez modyfikację powierzchni nanoziaren, jako substrat dla ablacji laserowej, jako wysoce specyficzny adsorbent przy magazynowaniu bądź rozdziale gazów czy jako materiał do zarodkowego wzrostu większych kryształów.

Z europejskiego zgłoszenia EP1838615(A1) znana jest metoda wytwarzania mikrokrystalicznego azotku galu o wysokiej czystości na drodze reakcji między metalicznym galem i przepływającym gazowym amoniakiem. Reakcja przebiega przy ciśnieniu atmosferycznym w temperaturach z zakresu 950–1200°C. Po godzinie prowadzenia procesu otrzymuje się azotek galu w dwóch formach morfologicznych o rozmiarach w zakresie mikrometrowym: mniejszych cząstek o rozmiarze 0,5–2 μm oraz większych cząstek w postaci igieł o średnicy 1–7 μm i długości 10–30 μm. Nie są to więc formy nanometrowe.

Z opisu patentowego US7641880 znany jest sposób syntezy azotku galu, który opiera się na anaerobowej reakcji wymiany między azotkiem litu Li₃N a halogenkowymi pochodnymi galu (chlorkiem, bromkiem, jodkiem). Reakcja przebiega w temperaturze pokojowej w roztworze eteru dietylowego, który znacznie przyspiesza reakcję i zwiększa uzysk produktu. Otrzymuje się nanoproszek azotku galu, który dodatkowo poddawany jest ogrzewaniu w zakresie temperatur 250–1000°C, co pozwala zmienić jego strukturę krystalograficzną ze struktury blendy cynkowej w strukturę wurtcytu.

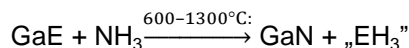
Również z amerykańskiego opisu patentowego US 7488384 znana jest metoda syntezy, która dotyczy otrzymywania izolowanych cząstek GaN o rozmiarach rzędu 2–3 nm, tzw. kropek kwantowych. Prekursor galu w postaci dimetyloamidku galu jest umieszczany w reaktorze wraz z odpowiednią aminą (tzw. amina funkcjonalna np. dimetylamina, dipropylamina, piperodyna) i ogrzewany w obojętnej atmosferze gazowej do temperatury z zakresu 250–350°C. W wyniku rozkładu prekursora otrzymuje się koloidalną zawiesinę azotku galu o rozmiarach pojedynczych nanometrów.

Z opisu patentowego US6911083 znany jest sposób wytwarzania proszkowego azotku galu w dwuetapowym procesie. Pierwszy etap to tworzenie małych krystalitów GaN w wyniku reakcji par metalicznego galu z amoniakiem w temperaturze 1100°C. Krystality są następnie transportowane do drugiej strefy reaktora (temperatury w zakresie 900–1100°C), gdzie następuje ich wzrost na skutek osadzania się kolejnych warstw azotkowych, powstających w reakcji halogenku galu z amoniakiem. Odpowiedni halogenek jest wytwarzany w reaktorze wstępnym w reakcji metalicznego galu z HCl, HBr, itd. Zastosowanie wysokich temperatur reakcji j/w powoduje uzyskaniem głównie proszków mikrokrystalicznych.

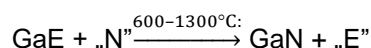
Z polskiego zgłoszenia P-390321 znany jest sposób wytwarzania proszkowego azotku galu i jego kompozytów. Sposób wykorzystuje do syntezy beztlenowe związki galowe, w postaci połączeń typu GaX₃, gdzie X to ligand typu NR₂ (R = grupa organiczna, np. metylowa, etylowa, aryłowa, alkilosilanowa, itp.) lub ligand halogenkowy (fluorkowy, chlorkowy, bromkowy, jodkowy), które poddaje się najpierw reakcjom w środowisku ciekłego lub gazowego amoniaku w temperaturach z zakresu 78–200°C, a następnie ogrzewaniu w atmosferze amoniaku lub par amin albo gazu obojętnej lub w próżni, w temperaturach od 200°C do 1100°C. W wyniku kolejnych etapów reakcji chemicznych, determinowanych dla danego połączenia głównie temperaturą i rodzajem atmosfery gazowej bądź użyciem próżni powstaje najpierw: albo prekursor – polimerowy imidek galu [Ga(NH)_{3/2}]_n (dla X = NR₂ – w temperaturach z zakresu 78–200°C, a dla X = halogenek – w temperaturach z zakresu 25–200°C albo prekursor – addukt z amoniakiem typu GaX₃ · mNH₃ lub też, po amonolizie adduktu, jego polimerowe pochodne typu [Ga(NH)_yX_z]_n (X = halogenek, 0 < y ≤ 3/2, 0 ≤ z < 3, temperatury od -78°C do ok. 200°C). W przypadku otrzymania najpierw stałego prekursora typu imidku galu [Ga(NH)_{3/2}]_n albo typu adduktu GaX₃ · mNH₃ bądź jego polimerowej pochodnej, tworzącej się w wyniku amonolizy [Ga(NH)_yX_z]_n, półprodukt taki jest następnie poddawany końcowemu wygrzewaniu w reaktorze rurowym w temperaturach z zakresu 200–1100°C, najkorzystniej w przepływie amoniaku albo par amin

lub gazu obojętnego (np. azotu czy argonu) lub też pod próżnią, w czasie od 1 minuty do 100 godzin, optymalnie od 1 minuty do 4 godzin.

Sposób według wynalazku polega na tym, że beztlenowe związki galu w postaci połączeń typu GaE w formie mikrokrystalicznych proszków lub monokryształów, gdzie E to atomy z V (15) grupy układu okresowego takie jak arsen As, fosfor P lub antymon Sb, poddaje się, w jednoetapowym procesie, działaniu reaktywnego prekursora azotującego użytego w nadmiarze – najkorzystniej amoniaku i wówczas reakcja przebiega jak poniżej („EH₃” – oznacza skrótowo, produkty uboczne):



Jako prekursor azotujący zamiast amoniaku stosuje się również związek lub związki wybrane z grupy połączeń obejmującej hydrazyny, aminy, azotki, azydki, cyjanki lub gazowy azot w warunkach wzbudzenia i wiele innych, zawierających azot. W uproszczeniu reakcję można wtedy zapisać następująco:



gdzie „N” – oznacza skrótowo, prekursor azotujący; „E” – oznacza skrótowo, produkty uboczne.

Bezettlenowy prekursor GaE, zawarty w łożeczce reakcyjnej dwustronnie bądź jednostronnie otwartej lub też dwustronnie zamkniętej, umieszcza się w reaktorze przepływowym: przelotowym bądź z zaślepionym jednym końcem i poddaje reakcji w temperaturze z zakresu 600–1300°C i w czasie od kilku minut do ponad stu godzin, przy czym rozgrzewanie reaktora odbywa się w warunkach przepływu azotu lub amoniaku, zaś po uzyskaniu zadanej temperatury proces prowadzi się w przepływie amoniaku lub w atmosferze par prekursora azotowego, przy czym prędkość przepływu mediów gazowych nie przekracza 20 l/min.

W wyniku tak prowadzonego procesu otrzymuje się nanokrystaliczny proszek azotku galu GaN w postaci mieszaniny fazy regularnej i heksagonalnej lub wyłącznie heksagonalnej.

Zaletą sposobu jest to, że produkt uboczny, a więc albo związek EH₃ lub produkty jego termodynamicznego rozpadu, oznaczane powyżej symbolicznie jako „EH₃” lub „E”, jest całkowicie usuwany ze środowiska reakcji w atmosferze przepływającego reaktywnego medium gazowego, co zależy w indywidualnym przypadku od doboru warunków syntezy, prowadząc do chemicznie czystego produktu w fazie stałej – azotku galu GaN.

Ponadto, powyższe reakcje zachodzą zarówno dla łatwo dostępnych i tanich monokrystalicznych kształtek prekursora GaE jak i dla mikrokrystalicznych proszków, uzyskanych np. ze zmielenia monokryształów GaE, w obydwu przypadkach dając proszki GaN w nanometrowym zakresie rozmiarów kryształitów (nanoproszki GaN). Świadczy to o samoistnym, wielomiejscowym zarodkowaniu fazy azotku galu na dużym kryształ/ziarnie wyjściowego GaE w określonych warunkach eksperymentalnych.

Do zalet należy zaliczyć również to, że struktura krystaliczna nanoproszkowego GaN (polityp) zależy od rodzaju substratów – konkretnego prekursora galowego GaE i wybranego prekursora azotowego: amoniak, hydrazyny, aminy, azotki, azydki, cyjanki, lub gazowy azot w warunkach wzbudzenia oraz od doboru warunków eksperymentalnych, decydujących o kinetyce i termodynamice przemian (rodzaj atmosfery gazowej na etapie rozgrzewania i na etapie stabilnej temperatury, prędkość przepływu mediów gazowych, reaktor przelotowy bądź z zaślepionym jednym końcem, łożeczka dwustronna bądź z obciążonym jednym lub dwoma końcami). I tak, dla GaAs otrzymuje się zwykle mieszaniny fazy regularnej (metastabilnej) i heksagonalnej (trwałej). W zadanych ściśle określonych warunkach można jednak otrzymać wyłącznie fazę heksagonalną GaN. Dla obydwu pozostałych substratów, tj. GaP i GaSb, dla szerokiego zakresu warunków otrzymuje się zwykle czystą fazę heksagonalną GaN, czasem w charakterystyczny sposób zdefektowaną dla najmniejszych nanoziaren, który to efekt zanika ze wzrostem rozmiarów kryształitów, będących wciąż w zakresie nanometrowym.

Ostatecznie więc otrzymuje się tym sposobem czyste nanoproszki GaN o średnich rozmiarach kryształitów w zakresie od kilku do kilkudziesięciu nanometrów lub większych, bez potrzeby separacji produktów ubocznych, z handlowo dostępnych i względnie tanich prekursorów beztlenowych GaE (E = P, As, Sb) na drodze jednoetapowej reakcji z prekursorem azotującym w podwyższonych temperaturach. Proces można ukierunkować na otrzymanie ze wszystkich prekursorów GaE czystej fazy heksagonalnej nanokrystalicznego GaN (h-GaN).

Przykład 1

Monokrystaliczne płytki fosorku galu GaP (rozmiar ok. 5 x 5 mm, grubość ok. 0,5 mm) wycięte z dużego kryształu prostopadle do osi wzrostu a utarto w ciągu 10 minut w moździerz agatowym, uzyskując mikrokrystaliczny proszek substratu. Proszek, zawarty w łódeczce alundowej, wsunięto do ceramicznego reaktora, umieszczonego w piecu rurowym. Przez reaktor przepuszczano najpierw przez 30 minut amoniak z prędkością 0,2 L/min, a potem rozpoczęto etap grzania układu z szybkością 10°C/min do zadanej temperatury końcowej reakcji 1000°C. Reaktor wytrzymywano w temperaturze 1000°C przez 36 godzin w warunkach przepływu amoniaku, po czym studzono wolno w ciągu kilku godzin do temperatury otoczenia. Otrzymano jasny, szaro-żółtawy proszek, będący czystym fazowo, heksagonalnym GaN o parametrach struktury krystalicznej: $a = 3,19 \text{ \AA}$; $c = 5,18 \text{ \AA}$ oraz o średnim rozmiarze ziarna rzędu 25 nm, tj. $D(101) = 26,5 \text{ nm}$; $D(002) = 25,4 \text{ nm}$; $D(011) = 24,2 \text{ nm}$ (obliczenia z danych XRD, wykorzystując równanie Scherrera). Na fig. 1 zamieszczono dyfraktogram proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej XRD dla tego proszku. Fig. 2 natomiast przedstawia zdjęcia produktu, otrzymane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SEM, obrazujące sferoidalną morfologię większych ziaren, które same składają się z drobnych nanokrystalitów GaN.

Przykład 2

Reakcję przeprowadza się w układzie jak w przykładzie 1, lecz w temperaturze 1150°C przez 6 godzin, otrzymując podobnej barwy proszkowy, czysty fazowo, heksagonalny GaN o parametrach struktury krystalicznej: $a = 3,19 \text{ \AA}$; $c = 5,19 \text{ \AA}$ oraz o średnim rozmiarze ziarna rzędu 40 nm, tj. $D(101) = 40 \text{ nm}$; $D(002) = 40 \text{ nm}$; $D(011) = 40 \text{ nm}$ (obliczenia z danych XRD, wykorzystując równanie Scherrera).

Na fig. 3 zamieszczono dyfraktogram proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej XRD dla tego proszku.

Przykład 3

Monokrystaliczne płytki arsenku galu GaAs (rozmiar ok. 5 x 5 mm, grubość ok. 0,5 mm) wycięte z dużego kryształu prostopadle do osi wzrostu a ułożono w otwartym z obu stron podłużnym tyglu alundowym i całość wsunięto do ceramicznego reaktora, umieszczonego w piecu rurowym. Przez reaktor przepuszczano w ciągu 30 minut wysokiej czystości azot z prędkością 0,2 L/min, a następnie w warunkach przepływu azotu rozpoczynał się etap grzania układu z szybkością 10°C/min do zadanej temperatury końcowej reakcji 800°C. Po osiągnięciu tej temperatury, zamykano przepływ azotu a otwierano przepływ amoniaku z prędkością 0,5 L/min. Tygiel wytrzymywano w temperaturze 800°C przez 90 godzin w warunkach przepływu amoniaku, po czym piec studzono wolno w ciągu kilku godzin do temperatury otoczenia. Otrzymano szaro-żółtawy, kruchy, czysty fazowo, heksagonalny GaN o parametrach struktury krystalicznej: $a = 3,18 \text{ \AA}$; $c = 5,19 \text{ \AA}$ oraz o średnim rozmiarze ziarna rzędu 10 nm, tj. $D(101) = 13,7 \text{ nm}$; $D(002) = 7,9 \text{ nm}$; $D(011) = 8,5 \text{ nm}$ (obliczenia z danych XRD, wykorzystując równanie Scherrera), który łatwo dał się utrzyć do postaci proszkowej, użytej do dalszych badań. Fig. 4 przedstawia dyfraktogram proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej XRD dla tego proszku, natomiast fig. 5 zawiera zdjęcia tego proszku ze skaningowego mikroskopu elektronowego SEM. Widoczna jest sferyczna morfologia dużych cząstek, które po powiększeniu okazują się być agregatami nanokrystalitów GaN.

Przykład 4

Monokrystaliczne płytki arsenku galu GaAs (rozmiar ok. 5 x 5 mm, grubość ok. 0,5 mm), wycięte z dużego kryształu prostopadle do osi wzrostu a, umieszczono w łódeczce kwarcowej, całość wsunięto do kwarcowego reaktora ze ślepym końcem, a ten ułożono w piecu rurowym tak, że łódeczka znajdowała się w środku pieca. Przez reaktor przepuszczano najpierw przez 30 minut amoniak z prędkością 0,2 L/min, a następnie rozpoczęto etap grzania układu z szybkością 10°C/min do zadanej temperatury końcowej reakcji 800°C. Reaktor wytrzymywano w temperaturze 800°C przez 90 godzin w warunkach przepływu amoniaku, po czym studzono wolno w ciągu kilku godzin do temperatury otoczenia. Otrzymano, jak wykazały badania, szaro-żółtawy, kruchy, czysty fazowo, heksagonalny GaN o parametrach struktury krystalicznej: $a = 3,17 \text{ \AA}$; $c = 5,21 \text{ \AA}$ oraz o średnim rozmiarze ziarna rzędu 14 nm, tj. $D(101) = 13,1 \text{ nm}$; $D(002) = 16,5 \text{ nm}$; $D(011) = 10,8 \text{ nm}$ (obliczenia z danych XRD, wykorzystując równanie Scherrera). Na fig. 6 zamieszczono dyfraktogram proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej XRD dla tego proszku.

Przykład 5

Monokrystaliczne płytki arsenku galu GaAs (rozmiar ok. 5 x 5 mm, grubość ok. 0,5 mm) wycięte z dużego kryształu prostopadle do osi wzrostu a utarto w ciągu 10 minut w moździerz agatowym, uzyskując mikrokrystaliczny proszek substratu. Proszek ten umieszczono w łódeczce kwarcowej, całość wsunięto do kwarcowego reaktora ze ślepym końcem, a ten ułożono w piecu rurowym tak, że

łódeczka znajdowała się w środku pieca. Przez reaktor przepuszczano w pierw przez 30 minut amoniak z prędkością 0,2 L/min, a potem rozpoczęto etap grzania układu z szybkością 10°C/min do zadanej temperatury końcowej reakcji 800°C. Reaktor wytrzymał w temperaturze 800°C przez 90 godzin w warunkach przepływu amoniaku, po czym studzono wolno w ciągu kilku godzin do temperatury otoczenia. Otrzymano szaro-żółtawy, kruchy produkt, który łatwo utarło do postaci proszkowej, użytej do dalszych badań. Na fig. 7 zamieszczono dyfraktogram proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej XRD dla tego proszku.

Potwierdza on występowanie czystego fazowo, heksagonalnego GaN o parametrach struktury krystalicznej: $a = 3,19 \text{ \AA}$; $c = 5,20 \text{ \AA}$ oraz o średnim rozmiarze ziarna rzędu 26 nm, tj. $D(101) = 23,6 \text{ nm}$; $D(002) = 31,5 \text{ nm}$; $D(011) = 22,3 \text{ nm}$ (obliczenia z danych XRD, wykorzystując równanie Scherrera).

Przykład 6

Monokrystaliczne płytki arsenku galu GaAs (rozmiar ok. 5 x 5 mm, grubość ok. 0,5 mm) wycięte z dużego kryształu prostopadle do osi wzrostu a ułożono w podłużnym tyglu alundowym i całość wsunięto do ceramicznego reaktora, umieszczonego w piecu rurowym. Przez reaktor przepuszczano w temperaturze pokojowej amoniak z prędkością 0,5 L/min. przez 30 minut, a następnie rozpoczynał się etap grzania układu z szybkością 10°C/min. do zadanej temperatury końcowej reakcji 900°C. Tygiel wytrzymał w temperaturze 900°C przez jedną godzinę w warunkach przepływu amoniaku j/w, po czym piec studzono wolno w ciągu kilku godzin do temperatury otoczenia. Otrzymano szaro- żółtawy, kruchy produkt, który łatwo dał się utrzeć do postaci proszkowej, użytej do dalszych badań. Na fig. 8 zamieszczony jest dyfraktogram proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej XRD dla tego proszku. Potwierdza on występowanie dwóch faz GaN, w tym (i) politypu heksagonalnego (68,5%) o parametrach struktury krystalicznej: $a = 3,19 \text{ \AA}$; $c = 5,19 \text{ \AA}$ oraz o średnim rozmiarze ziarna rzędu 28 nm, tj. $D(101) = 38,0 \text{ nm}$; $D(011) = 18,5 \text{ nm}$ oraz (ii) politypu regularnego (31,5%) o parametrze struktury krystalicznej $a = 4,51 \text{ \AA}$ oraz o średnim rozmiarze ziarna rzędu 40 nm, tj. $D(002) = 39,9 \text{ nm}$ (obliczenia z danych XRD, wykorzystując równanie Scherrera).

Przykład 7

Monokrystaliczne płytki antymonku galu GaSb (rozmiar ok. 5 x 5 mm, grubość ok. 0,5 mm) wycięte z dużego kryształu prostopadle do osi wzrostu a utarło w ciągu 10 minut w młynie agatowym, uzyskując polikrystaliczny/mikrokrystaliczny proszek substratu. Proszek ten, zawarty w otwartym z obu stron podłużnym tyglu alundowym, wsunięto do ceramicznego reaktora, umieszczonego w piecu rurowym. Przez reaktor przepuszczano w pierw przez 30 minut amoniak z prędkością 0,2 L/min, a potem rozpoczęto etap grzania układu z szybkością 10°C/min do zadanej temperatury końcowej reakcji 900°C. Reaktor wytrzymał w temperaturze 900 dC przez 150 godzin w warunkach przepływu amoniaku, po czym studzono wolno w ciągu kilku godzin do temperatury otoczenia. Otrzymano jasny, szaro-żółtawy proszkowy Produkt G, który użyto do dalszych badań. Na fig. 9 zamieszczono dyfraktogram proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej XRD dla tego proszku. Potwierdza on występowanie czystego fazowo, heksagonalnego GaN o parametrach struktury krystalicznej: $a = 3,19 \text{ \AA}$; $c = 5,18 \text{ \AA}$ oraz o średnim rozmiarze ziarna rzędu 39 nm, tj. $D(101) = 47,0 \text{ nm}$; $D(002) = 41,1 \text{ nm}$; $D(011) = 28,6 \text{ nm}$ (obliczenia z danych XRD, wykorzystując równanie Scherrera). Na fig. 10 pokazano typową morfologię Produktu G, wskazującą na względnie dobrze wykształcone kryształy GaN bez widocznych śladów cech sferoidalnych dla większych agregatów cząstek.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nanokrystalicznych proszków azotku galu GaN, z użyciem beztlenowych związków galu, **znamienny tym**, że beztlenowe związki galu w postaci połączeń typu GaE w formie mikrokrystalicznych proszków lub monokryształów, gdzie E to atomy z V (15) grupy układu okresowego takie jak arsen As, fosfor P lub antymon Sb, umieszczone w łódeczce reakcyjnej dwustronnie bądź jednostronnie otwartej lub też dwustronnie zamkniętej, poddaje się w jednoetapowym procesie prowadzonym w reaktorze przepływowym: przelotowym bądź z zaślepionym jednym końcem, działaniu reaktywnego prekursora azotującego użytego w nadmiarze, najkorzystniej amoniaku albo związku lub związków z grupy połączeń obejmującej hydrazyny, aminy, azotki, azydki, cyjanki lub gazowy azot w warunkach wzbudzenia i innych, zawierających azot, reakcję prowadzi się w temperaturze z zakresu 600–1300°C i w czasie od kilku minut do ponad stu godzin, przy czym rozgrzewanie reaktora odbywa się w warunkach przepływu azotu lub amoniaku, zaś po uzyskaniu zadanej temperatury, proces

proceeds in the flow of ammonia or in an atmosphere of a nitrogen precursor, where the gas flow rate does not exceed 20 l/min., as a result of such a process, a nanocrystalline gallium nitride powder is obtained in the form of a mixture of regular and hexagonal phases or exclusively hexagonal.

Rysunki

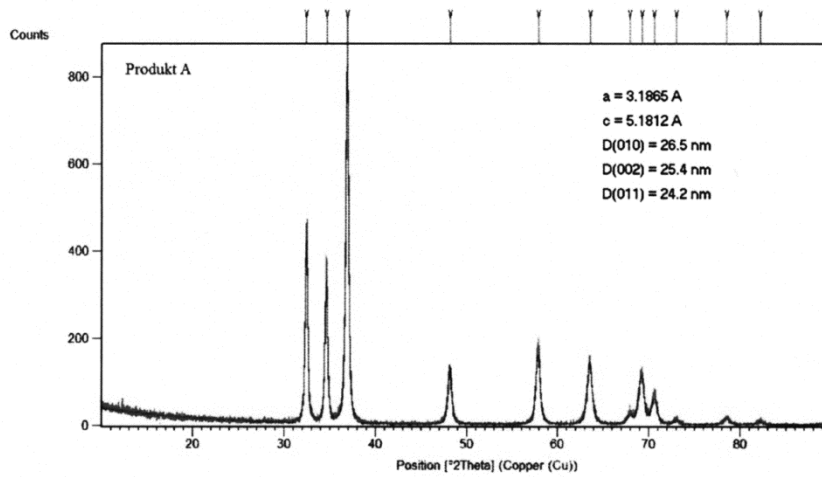


fig. 1

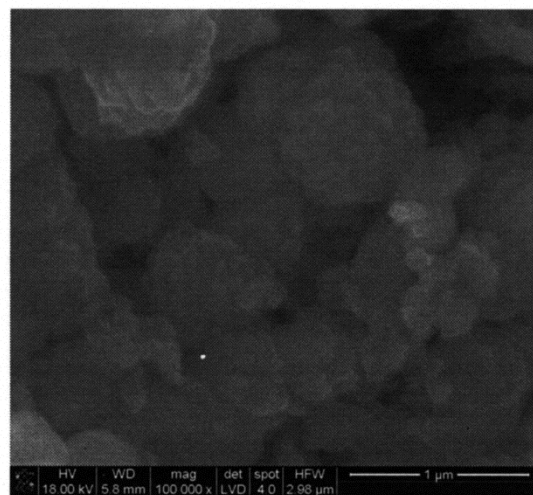
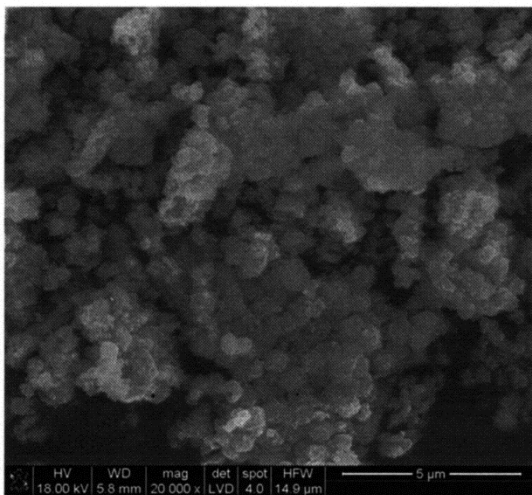


fig. 2

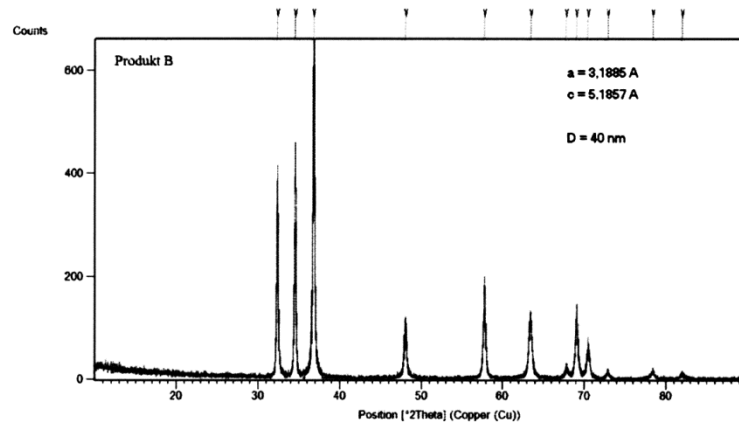


fig. 3

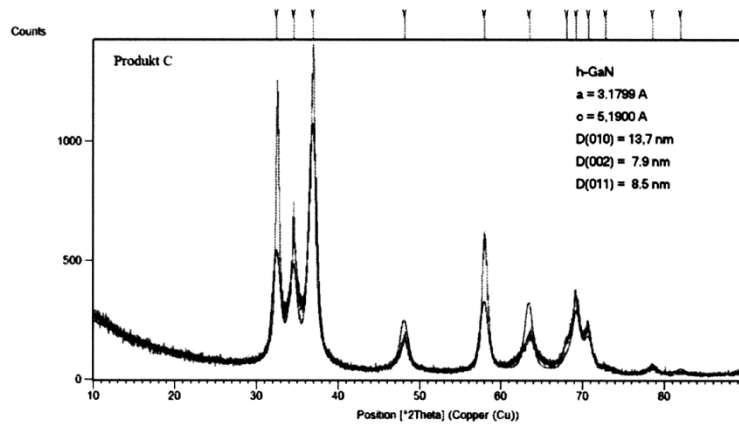


fig. 4

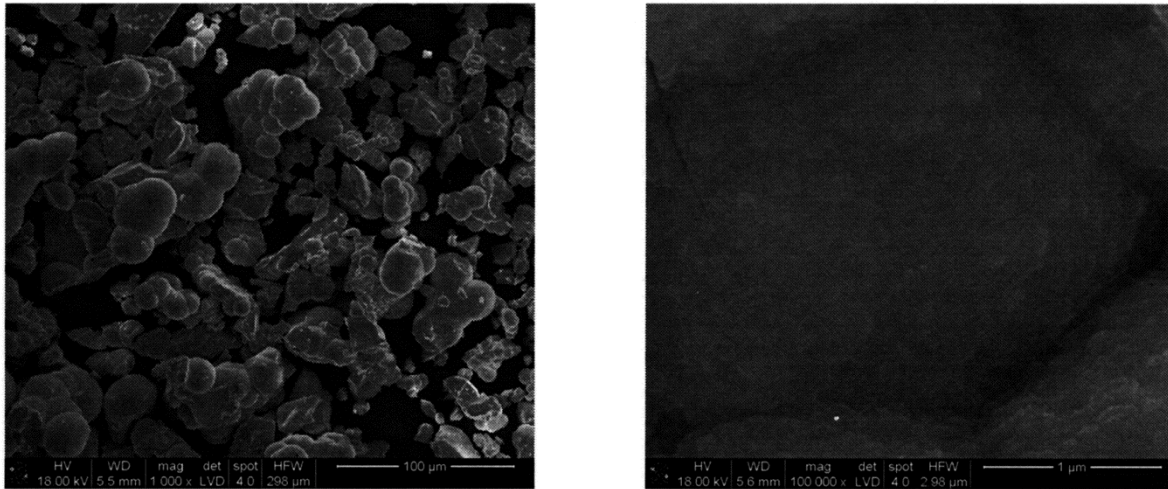


fig. 5

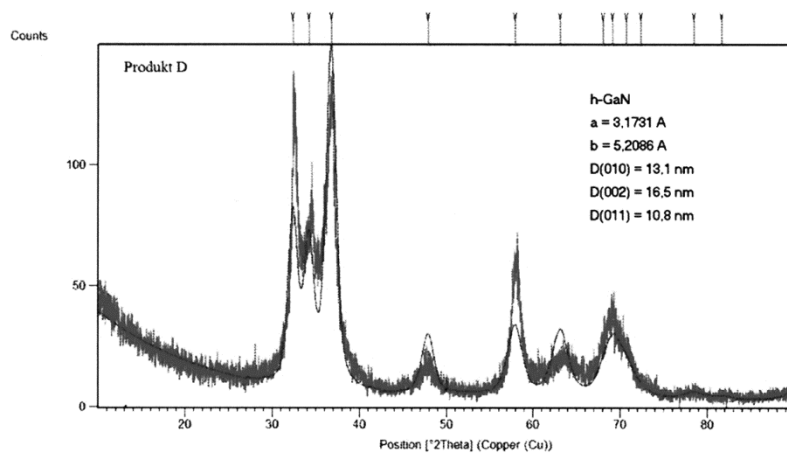


fig. 6

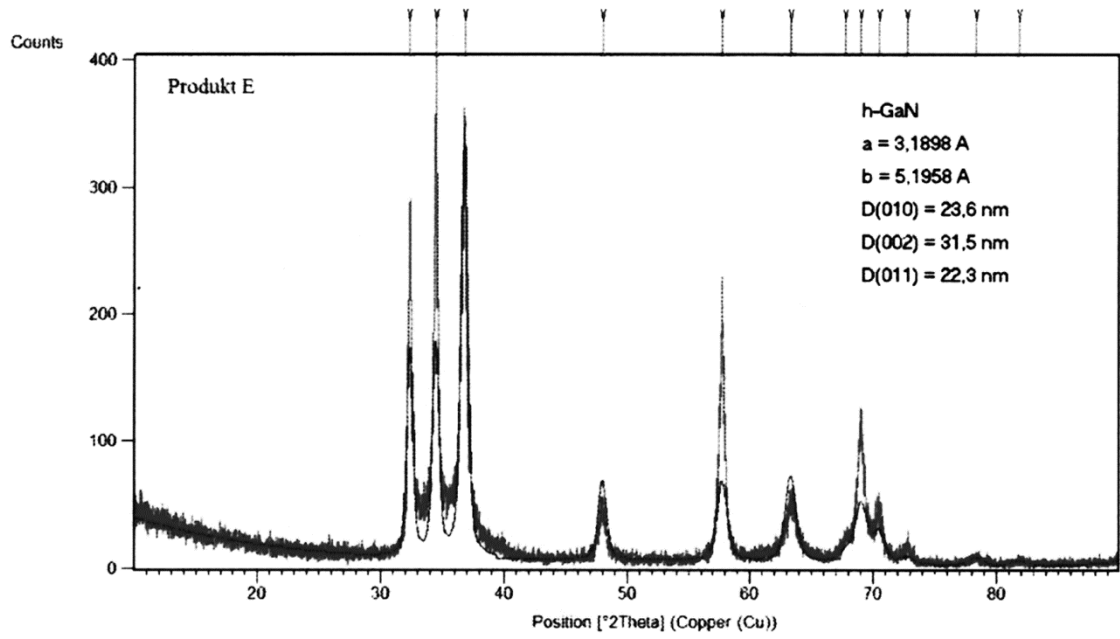


fig. 7

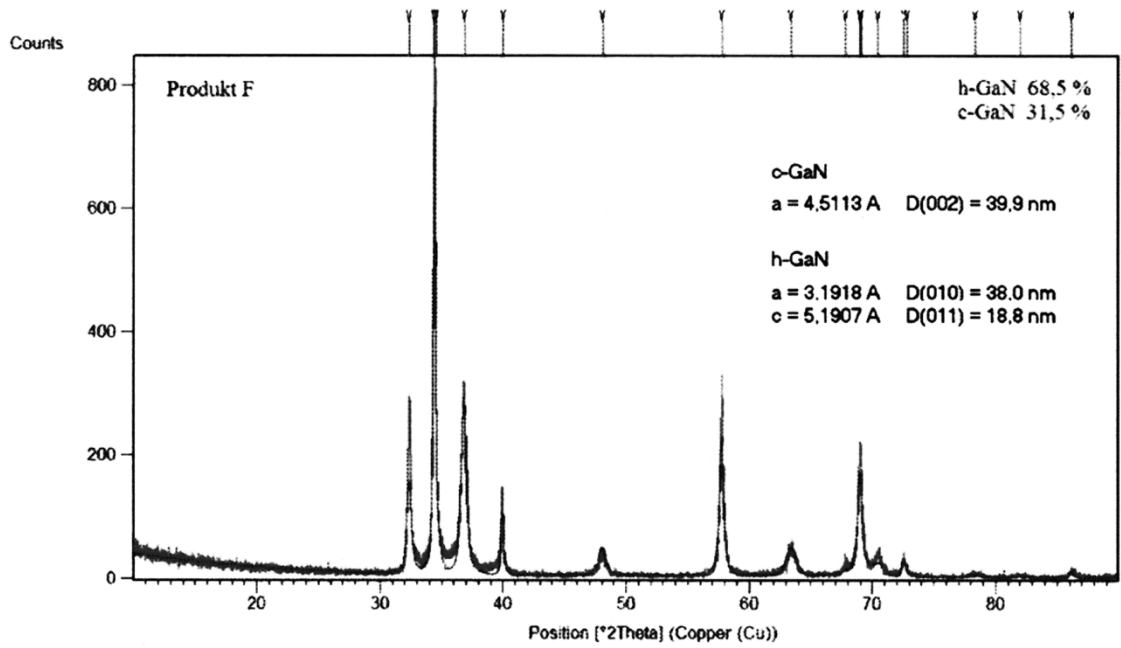


fig. 8

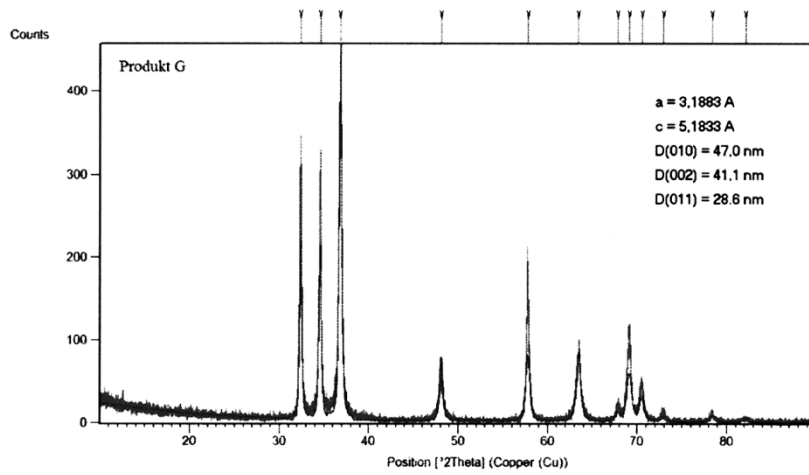


fig. 9

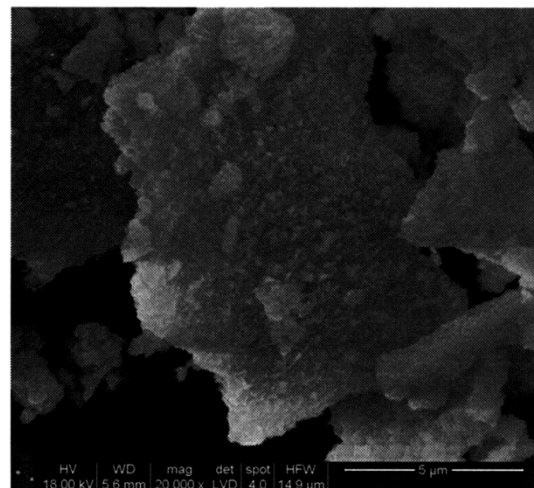
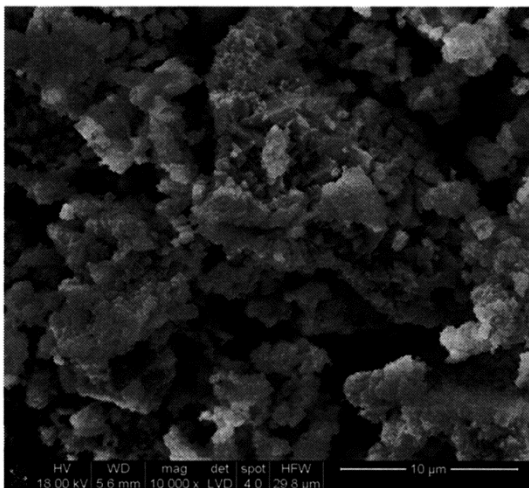


fig. 10