РАДИОТЕХНИКА И ЭЛЕКТРОНИКА, 2020, том 65, № 11, с. 1137–1144

# — НОВЫЕ РАДИОЭЛЕКТРОННЫЕ СИСТЕМЫ И ЭЛЕМЕНТЫ

УДК 534.63;534.86

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СЕНОРНЫХ ПЛЕНОК ИЗ МИЦЕЛИЯ БАЗИДИАЛЬНЫХ ГРИБОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОГО РЕЗОНАТОРА Me1/AIN/Me2/AЛMA3

© 2020 г. А. В. Смирнов<sup>*a*,</sup> \*, Н. О. Асафьев<sup>*b*</sup>, Б. П. Сорокин<sup>*b*</sup>, М. Ю. Зиангирова<sup>*c*</sup>, А. В. Голышкин<sup>*c*</sup>, Л. М. Краснопольская<sup>*c*</sup>, И. Е. Кузнецова<sup>*a*,</sup> \*\*

<sup>а</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, ул. Моховая, 11, стр. 7, Москва, 125009 Российская Федерация <sup>b</sup>Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7А, Москва, Троицк, 108840 Российская Федерация <sup>c</sup>Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф. Гаузе, ул. Большая Пироговская, 11, Москва, 119435 Российская Федерация \*E-mail: andre-smirnov-v@yandex.ru

\*\**E-mail: kuziren@yandex.ru* Поступила в редакцию 05.03.2020 г. После доработки 05.03.2020 г. Принята к публикации 10.04.2020 г.

В качестве сенсорных покрытий для акустических газовых датчиков на основе CBЧ акустического слоистого резонатора Me1/AlN/Me2/алмаз предложено использовать органические пленки на основе экстрактов биомассы штамма базидиального гриба *Ganoderma lucidum* (Curtis) P. Karst (*G. lucidum*). Проведено погруженное культивирование базидиомицета на подобранной жидкой питательной среде для получения биомассы, после чего получены экстракты биомассы с использованием двух-компонентных систем растворителей (вода/этанол) с различными объемными соотношениями. Разработана базовая методика и созданы органические пленки на основе экстрактов биомассы базидиального гриба *G. lucidum* на поверхности резонатора. Морфологические свойства созданных пленок исследованы при помощи сканирующей микроскопии. Измерены добротность и резонансная частота разработанного CBЧ акустического слоистого резонатора Me1/AlN/Me2/алмаз. Проведен анализ влияния создаваемых органических пленок на параметры CBЧ акустического резонатора. Сделан вывод о возможности использования данных пленок в качестве сенсорных покрытий для соответствующего газового акустического датчика.

DOI: 10.31857/S0033849420110169

# **ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время обеспечение экологической и биологической безопасности, предотвращение или минимизация последствий террористических атак, улучшение условий жизни человека, в том числе создание распределенных сенсорных систем, позволяющих в режиме реального времени проводить мониторинг состояния окружающей среды являются актуальными задачами. Для их решения необходимо дальнейшее развитие различных типов датчиков, в том числе повышение их чувствительности, селективности, надежности и технологичности исполнения. Эти датчики могут быть реализованы на различных физических принципах, включая акустоэлектронные технологии. В последние 25 лет было разработано большое количество акустических химических сенсоров, использующих разные методы и подходы,

которые позволяли исследовать газовые среды [1, 2]. В настоящее время существует большое количество статей, предлагающих использовать в качестве химических датчиков - пьезоэлектрические резонаторы [3] и линии задержки на поверхностных акустических волнах [4] или волнах в пластинах [5, 6]. Большинство всех предлагаемых акустоэлектронных сенсоров основаны на использовании специальных пленок, нанесенных на поверхность звукопровода. Если физические параметры такой пленки меняются под воздействием окружающей среды, то это приводит к изменению характеристик акустической волны, распространяющейся в такой структуре. Регистрация этих изменения дает информацию о присутствии химических агентов в окружающей среде. В качестве сенсорных пленок было предложено использовать такие материалы как ZnO, TeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> [7–9], полимерные материалы [10, 11], пленки из полипиролла [12], углеродные нанотрубки [13], графеноподобные материалы [14-16] и различные наночастицы [17]. Несмотря на большое количество работ по данной тематике проблема поиска чувствительных и селективных к различным газам пленок является по-прежнему актуальной. Одним из возможных подходов является использование экстрактов мицелия высших грибов для создания сенсорных пленок. Ранее экспериментально было показано, что экстракты некоторых грибов показывают высокую чувствительность к фенолу, парам воды [18, 19], аммиаку, парам формальдегида и этилацетата [20]. Однако работы в данном направлении находятся в самом начале своего развития. Для создания биосенсорных пленок, применимых к использованию в химических датчиках, необходимо разработать стандартную технологию их получения, исследовать физические и биохимические процессы, приводящие к селективной реакции различных типов грибов на отдельные газы.

В настоящее время в литературе практически отсутствуют сведения о характере взаимодействия грибных метаболитов с различными газами. Однако существуют большие перспективы их использования в качестве продуцентов метаболитов, обеспечивающих отклик органических пленок на целевые полярные и неполярные газы. Грибы обладают широкой субстратной специфичностью и способны продуцировать метаболиты различной химической природы, которые смогут обеспечить высокую селективность создаваемых сенсоров. Например, известно, что только базидиомицеты способны продуцировать такие окислительные ферменты, как лигнин-пероксидазы и марганец-пероксидазы [21]. Многие виды базидиальных грибов продушируют уникальные соединения: Ganoderma lucidum является продуцентом тритерпенов [22-25], Hericium erinaceus – гериценонов и эринаценов [26] и т.д. Погруженное культивирование базидиального гриба Ganoderma lucidum позволяет создавать условия для направленного биосинтеза целевых метаболитов, что в свою очередь приводит к упрощению задачи создания разрабатываемых органических сенсорных пленок в строго контролируемых стандартных условиях [27].

Как известно, резонансная частота объемных акустических резонаторов сильно зависит от изменения свойств окружающей среды [28]. Кроме того, чувствительность резонансных акустоэлектронных сенсоров растет с ростом частоты [29]. В последние годы появились работы, посвященные СВЧ акустическим резонаторам на основе пьезоэлектрической слоистой структуры Me1/AlN/Me2/алмаз, которые отличаются повышенными операционными частотами вплоть до 20 ГГц [30, 31]. Следует также отметить, что алмазная подложка является биологически инертной. Таким образом, можно предположить, что использование высокодобротных акустических резонаторов с сенсорной пленкой из мицелия высших грибов позволит разработать газовый сенсор с более высокой чувствительностью и селективностью. Одним из основных вопросов при создании таких датчиков является степень влияния сенсорных пленок на характеристики СВЧ резонатора до воздействия целевых газов.

В данной работе рассмотрено влияние сенсорных пленок на основе мицелия базидиального гриба *Ganoderma lucidum*, полученных различными способами, на характеристики СВЧ акустического резонатора на основе пьезоэлектрической слоистой структуры Me1/AlN/Me2/алмаз.

## 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

#### 1.1. Получение биомассы базидиомицетов

В данной работе был использован штамм базидиального гриба Ganoderma lucidum (Curtis) P. Karst (G. lucidum) из коллекции лаборатории биосинтеза биологически активных веществ НИИ новых антибиотиков. Для получения мицелия гриба была подобрана рецептура жидкой ферментационной среды. Поставленной задаче создания акустических сенсоров отвечали только среды, представляющие собой раствор и соответствующие трофическим потребностям исследуемого штамма. Нерастворимые в воде ингредиенты были нежелательны, в связи со сложностью контроля их полного усвоения и, как следствие, отсутствием в получаемых пленках соединений негрибного происхождения. Таким образом, для погруженного культивирования базидиомицета была выбрана среда, содержащая глюкозу, дрожжевой экстракт (Serva) и минеральные соли. Рабочие культуры гриба G. lucidum хранили на скошенном картофельно-глюкозном агаре при 2°С. Жидкий посевной материал выращивали на неохмеленном пивном сусле (4° по Баллингу) в колбах Эрленмейера объемом 750 мл, содержащих 100 мл среды. Среды стерилизовали в автоклаве при 1.2 атм в течение 30 мин. Для засева колб с посевной средой использовали культуру, выращенную при 25°С в течение 7 сут в пробирках на скошенном картофельно-глюкозном агаре из расчета 1/4 пробирки на колбу. Выращивание жидкого посевного материала проводили на круговой качалке (230 об/мин) при температуре 26°С в течение 6 сут. Для накопления биомассы проводили погруженное культивирование гриба в колбах Эрленмейера объемом 750 мл, содержащих 100 мл ферментационной среды. Объем посевного материала составлял 10% объема ферментационной среды. Ферментационная среда содержала (г/л водопроводной воды): глюкоза безводная – 20.0; дрожжевой экстракт (Serva) - 10.0; дигидрофос-



**Рис. 1.** Схематическое изображение резонатора на объемных акустических волнах: *1* – пленка мицелия; *2* – подложка из (001) алмаза IIa-типа; *3* – внутренний электрод (молибден); *4* – пьезоэлектрическая пленка AlN; *5* – внешний электрод (алюминий).

фат калия — 2.0 и сульфат магния — 0.2. Длительность процесса культивирования составляла 5 суток на круговой качалке (230 об/мин) при температуре 26°С. Выход воздушно-сухой биомассы на использованной питательной среде составил до 5.6 г/л.

Для получения экстрактов биомассы гриба G. lucidum использовали в качестве растворителя воду и двухкомпонентные системы растворителей (вода/этанол) с объемными соотношениями 1:1 и 1:4. Биомассу гриба отделяли от культуральной жидкости фильтрованием через лавсановую ткань и промывали дистиллированной водой, после чего лиофильно высушивали. Сухую биомассу гриба измельчали при помощи фарфоровой ступки и пестика до гомогенного состояния, соединяли с растворителем/ями в количестве 0.0125 г/мл и проводили экстракцию на водяной бане при температуре 80°C, после чего центрифугировали при 3500 об/мин в течении 5 минут и отделяли супернатант при помощи пипетки. Полученный супернатант экстрагированного мицелия в растворителе вода/этанол 1: 4 лиофильно упаривали до уменьшения в объеме в 10 раз.

#### 1.2. Резонатор на объемных акустических волнах

Схематическое изображение композитного многообертонного резонатора на объемных акустических волнах (далее – OAB-резонатор) (в англоязычной литературе HBAR – High overtone Bulk Acoustic Resonator) на основе алмаза представлено на рис. 1. В качестве базовой использовалась сенсорная пьезоэлектрическая слоистая структура "Al/AIN/Mo/(100) алмаз". В качестве материала подложки был использован синтетический (100) монокристаллический алмаз IIa типа, выращенный методом температурного градиента при высоких температурах и давлении (HPHT – High Pressure High Temperature).

После изготовления ОАВ-резонатор размещали в корпусе с внешним SMA-разъемом; 3D- модель корпусированного резонатора представлена на рис. 2.

Микроволновые исследования акустических свойств резонатора проводились с помощью векторного анализатора цепей E5071C ENA Series с учетом сдвигов рабочих частот ряда обертонов, возбужденных вплоть до 3 ГГц, а также изменений добротности резонансных кривых при нанесении пленки. Рабочие частоты нескольких обертонов были выбраны по наибольшей добротности.

#### 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

## 2.1. Получение органических пленок на основе экстрактов биомассы

В процессе исследования были предприняты попытки получения стойких к механическому воздействию пленок на основе метаболитов гриба *G. lucidum*. Было показано, что при смешении 1.5 мл водного экстракта биомассы *G. lucidum* с 10 мг измельченной биомассы *G. lucidum*, тщательном перемешивании и нанесении на подложку возможно получение тонкой равномерной пленки (рис. 3). Равномерные тонкие пленки были также получены при нанесении на подложку водного экстракта *G. lucidum*, водно-этанольных экстрактов *G. lucidum*. Однако такие пленки имели низкую механическую прочность, особенно в среде с высоким содержанием водяного пара, за счет набухания полисахаридов в ее составе.

Один из возможных путей получения пленок на основе метаболитов *G. lucidum* с необходимыми механическими свойствами для создания газового датчика является включение в состав пленок структурообразующих полимерных материалов. Анализ литературы показал, что перспективными для изучения в качестве возможных ингредиентов пленок могут выступать полимеры и сополимеры акриловой и метакриловой кислот, эпоксидные и фенолоформальдегидные смолы, а также природ-



**Рис. 2.** 3D модель резонатора, смонтированного в корпусе: *1* – SMA-разьем; *2* – микрополосковая линия на поверхности стеклотекстолита; *3* – свободная поверхность алмаза; *4* – ячейка с бортами для размещения сенсорных покрытий; *5* – корпус.



**Рис. 3.** Изображения поверхности (а) и скола (б) пленки на основе смеси водного экстракта биомассы и измельченного мицелия гриба *G. lucidum*, полученные сканирующим электронным микроскопом.

ные полимеры. Изучение было начато с полимеров акриловой кислоты. Нами были разработаны условия смешивания изучаемого полимера и экстрактов гриба *G. lucidum*, обеспечивающие однородность и механическую прочность получаемых пленок.

Полимеры акриловой кислоты широко выпускаются промышленностью и имеют большой спектр применения. Для работы были выбраны составы на основе этилгексилакрилата, метакриловой кислоты, фотоинициатора (гидроксиалкилфенон), растворенные в ацетоне. Пленка, получаемая при полимеризации состава, отличалась высокой пористостью и адсорбирующей способностью, высокой скоростью высыхания и полимеризации, а также высокой адгезионной способностью. В процессе исследования было показано, что при внесении в 1 мл отверждаемого раствора до фотоинициации 40 мг сухой биомассы гриба *G. lucidum*, возможно получить равномерное распределение частиц биомассы, которое сохраняется при процессе полимеризации под действием ультрафиолета (УФ). Получаемая пленка имела высокую механическую прочность при сохранении высокой адгезионной способности и достаточной когезии (рис. 4).

Положительный результат был достигнут также при получении пленки на основе водно-этанольного (объемное соотношение 1 : 4) экстракта биомассы *G. lucidum*. Для этого смешивали 1 мл отверждаемого раствора до фотоинициации с 1 мл упаренного водно-этанольного экстракта. Перемешивали до получения стойкой мелкодисперстной эмульсии, наносили на подложку и фотоотверждали под действием УФ. Получаемая пленка обладала выраженной гомогенностью и эластичностью.



**Рис. 4.** Изображения поверхности (а) и скола (б) полимеризованной пленки на основе смеси этилгексилакрилата и метакриловой кислоты в ацетоне и измельченного мицелия гриба *G. lucidum*, полученные сканирующим электронным микроскопом.

# 2.2. Изучение влияния органических сенсорных пленок на параметры СВЧ акустического резонатора

В процессе эксперимента на свободную поверхность алмаза наносили различные образцы суспензии биомассы мицелия в объеме 6.5 мкл. После высыхания и образования пленки снимались амплитудно-частотные характеристики OAB-резонатора в виде зависимости реальной части импеданса  $Z_{11e}$  как функции частоты. Температура в процессе измерений фиксировалась на отметке 25°С. Измерение толщины полученных пленок мицелия осуществляли с помощью 3D профилометра Sensofar S lynx, для этого часть пленки удалялась с поверхности алмаза и средняя толщина оценивалась по высоте ступеньки. Средние толщины пленок над апертурой OABрезонатора приведены в табл. 1.

При наличии пленки на свободной поверхности алмаза АЧХ сенсора изменялась. На рис. 5 представлены частотные зависимости добротности Q и параметра качества Qf ОАВ-резонатора (f – частота). Каждая точка соответствует одному из 15-ти референсных обертонов. В области 1.5...2.5 ГГц референсных обертонов нет в силу конструктивных особенностей сенсора.

Анализируя рис. 5а, 5б, можно сделать выводы относительно работоспособности тех или иных исследованных покрытий в составе акустоэлектронного газового сенсора. Так, даже при нанесении покрытий ~75 мкм (образец P-Acrvl + 80%) добротность для обертонов с частотами 2.75...3.0 ГГц лежала в диапазоне 8000...10000, что вполне приемлемо с точки зрения дальнейших приложений. Однако резкое уменьшение Q выше 3.0 ГГц, как и для образца H<sub>2</sub>O + Bio (2 мкм), ограничивает область операционных частот. Согласно предыдущим исслелованиям [30], на частотах выше 1...2 ГГи в алмазе наблюдается изменение механизма акустического затухания от режима Ахиезера к режиму Ландау-Румера. В последнем случае добротность остается не зависящей от дальнейшего роста частоты, а параметр качества должен возрастать пропорционально операционной частоте, что и наблюдается на рис. 56. Поэтому наибольшие значения чувствительности ОАВ-резонатора как газового сенсора следует ожидать в области 2.75...3.1 ГГц. С этой точки зрения наиболее приемлемы образцы "Этанол 50%" (0.7 мкм), "H<sub>2</sub>O" (1 мкм), "Этанол 80%" (0.7 мкм), "P-Acryl + 80%" (75 мкм) и "P-Acryl" (40 мкм).

Данные, приведенные на рис. 6 и 7, наиболее важны с точки зрения отбора образцов для даль-

N⁰	Полное название образца	Краткое название	Толщина пленок, мкм
1	Экстракт водно-этанольный 1 : 1	Этанол 50%	0.7
2	Экстракт водно-этанольный 1:4	Этанол 80%	0.7
3	Экстракт водный	H <sub>2</sub> O	1
4	Экстракт водный + сухая биомасса	$H_2O + Bio$	2
5	Образец на основе этилгексилакрилата, метакриловой кислоты,	P-Acryl	40
6	фотоинициатора (гидроксиалкилфенон), растворенных в ацетоне Образец на основе этилгексилакрилата, метакриловой кислоты, фотоинициатора (гидроксиалкилфенон) растворенные в ацетоне + упаренный водно-этанольный экстракт	P-Acryl + 80%	75

Таблица 1. Средняя толщина пленки над апертурой



**Рис. 5.** Частотные зависимости добротности Q (а) и параметра качества Qf (б) для различных образцовы покрытий ОАВ-резонатора.



Рис. 6. Отклонение частоты обертонов резонатора от референсных значений вследствие нанесения покрытий.



Рис. 7. Относительный сдвиг частот обертонов резонатора.

нейших исследований. Так, превышение частот обертонов в области 2.75...3.1 ГГц над референсными значениями (положительный сдвиг), полученное для образцов "P-Acryl + 80%", "P-Acryl" и " $H_2O$  + Bio" является артефактом, поскольку измерения не вполне достоверны вследствие искажения формы резонансного пика и приводятся в справочном порядке. Тем самым предварительные исследования показали, что по сочетанию таких критериев, как высокая добротность и воспроизводимость результатов, наибольший интерес представляют образцы "Этанол 50%", " $H_2O$ " и "Этанол 80%".

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружено, что нанесение суспензии биомассы мицелия на алмазную поверхность позволяет получить сенсорные покрытия, которые не оказывают существенного влияния на добротность OAB-резонатора на основе пьезоэлектрической слоистой структуре "Al/AlN/Mo/(100) алмаз" вплоть до операционных частот ~3.1 ГГц. Применение таких операционных частот позволит реализовать наибольшую относительную чувствительность акустоэлектронного газового сенсора. В результате исследований СВЧ-параметров OABрезонатора показано, что наиболее перспективными являются образцы "Этанол 50%", "H<sub>2</sub>O" и "Этанол 80%", образующие относительно тонкие пленки.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-00173).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Balantine D.S., White R.M., Martin S.J. et al.* Acoustic Wave Sensors: Theory, Design and Physico-Chemical Applications. San Diego: Academic Press, 1996.
- Jones T.A., Walsh P. Sensors: A Comprehensive Survey.
  V. 2. Chemical and Biological Sensors. Pt. 1 / Eds. by
  W. Göpel, T.A. Jones t, M. Kleitz et al. Weinheim: VCH, 1992. P. 529.
- 3. Venema A., Nieuwkoop E., Vellekoop M.J. et al. // Sensors and Actuators. 1986. V. 10. № 1–2. P. 47.
- Caliendo C., Verona E., D'Amico A. Gas Sensors / Ed. by G. Sberveglieri. L.: Kluwer Academic Publishers, 1992. P. 281.
- Анисимкин В.И., Воронова Н.В., Кузнецова И.Е., Пятайкин И.И. // Изв. РАН. Сер. Физическая. 2015. Т. 79. № 10. С. 1437.
- 6. Анисимкин В.И. // РЭ. 2015. Т. 60. № 9. С. 985.
- 7. Nguyen D.C., Nguyen V.T., Vu V.Q. et al. // Sensors and Actuators B. 2014. V. 201. P. 7.
- 8. *Raj V.B., Harpreet S., Nimal A.T. et al.* // Sensors and Actuators B. 2013. V. 178. P. 636.
- 9. Анисимкин И.В., Гуляев Ю.В., Анисимкин В.И. // РЭ. 2002. Т. 47. № 2. С. 253.
- Verma P., Yadava R.D.S. // Sensors and Actuators B. 2015. V. 209. P. 751.
- 11. Sothivelr K., Bender F., Josse F. et al. // ACS Sensors. 2016. V. 1. № 1. P. 63.

- 12. Penza M., Milella E., Anisimkin V.I. // IEEE Trans. 1998. V. UFFC-45. № 5. P. 1125.
- 13. *De Luca A., Cole M. T., Hopper R.H. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. № 19. P. 194101.
- 14. *Phan D.T., Chung G.S.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 620.
- Xuan W., He X, Chen J. et al. // Nanoscale. 2015. V. 7.
  № 16. P. 7430.
- Kuznetsova I.E., Anisimkin V.I., Gubin S.P. et al. // Ultrasonics. 2017. V. 81. P. 135.
- 17. *Zhan B., Liu C., Shi H. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. № 23. P. 243704.
- Silina Y.E., Kuchmenko T.A., Korenman Y.I. et al. // J. Analytical Chem. 2005. V. 60. № 7. P. 678.
- 19. Kuznetsova I.E., Zaitsev B.D., Krasnopolskaya L.M. et al. // Sensors. 2020. V. 20. P. 2711.
- Kuznetsova I.E., Zaitsev B.D., Shikhabudinov A.M. et al. // Sensors and Actuators B. 2017. V. 243. P. 525.
- Kudo S., Harada A., Kubota H. et al. // ACS Omega. 2017. V. 2. № 10. P. 7329.
- Hirotani M., Furuya T., Shiro M. // Phytochemistry. 1985. V. 24. № 9. P. 2055.

- 23. *Nishitoba T., Sato H., Oda K. et al.* // Agricultural and Biological Chemistry. 1988. V. 52. № 1. P. 211.
- 24. Lindequist U., Jülich W.D., Witt S. // Phytochemistry. 2015. V. 114. P. 102.
- Sudheer S., Alzorqi I., Manickam S., Ali A. Bioactive Molecules in Food / Eds. by J.-M. Mérillon, K.G. Ramawat. Cham: Springer, 2018. P. 1863.
- 26. *Ma B.J., Shen J.W., Yu H.Y. et al.* // Mycology. 2010. V. 1. № 2. P. 92.
- Краснопольская Л.М., Белицкий И.В., Антимонова А.В., Соболева Н.Ю. // Успехи медицинской микологии. 2004. Т. З. № 3. С. 222.
- Кайно Г. Акустические волны. Устройства, визуализация и аналоговая обработка сигналов. М.: Мир, 1990.
- Mujahid A., Afzal A., Dickert F.L. // Sensors. 2019.
  V. 19. № 20. P. 4395.
- 30. Sorokin B.P., Kvashnin G.M., Novoselov A.S. et al. // Ultrasonics. 2017. V. 78. P. 162.
- 31. Сорокин Б.П., Теличко А.В., Квашнин Г.М. и др. // Акуст. журн. 2015. Т. 61. № 6. С. 705.