

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G01N 33/98 (2006.01)

G01N 27/12 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810126442.5

[43] 公开日 2008 年 12 月 24 日

[11] 公开号 CN 101329357A

[22] 申请日 2008.6.27

[74] 专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有限公司

[21] 申请号 200810126442.5

代理人 赵晓薇

[71] 申请人 中国科学院合肥物质科学研究院

地址 230031 安徽省合肥市西郊董铺 1130 号
信箱智能所

[72] 发明人 李民强 黄家锐 王俊海 刘锦淮

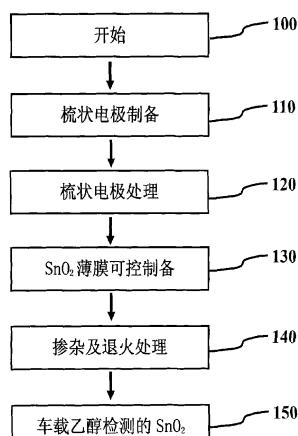
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 4 页

[54] 发明名称

车载乙醇检测的 SnO₂薄膜及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了车载乙醇检测的 SnO₂薄膜及其制备方法，车载乙醇检测的 SnO₂薄膜主要包括硅衬底、电极层、薄膜敏感材料层三层。其中敏感材料层主要由 SnO₂半导体氧化物材料薄膜构成，电极层为梳状电极，采用电沉积并辅以 DNA 调控制备纳米膜工艺在梳状电极上生成锡的纳米量级氧化物薄膜，然后进行金掺杂及退火，制备出纳米晶粒氧化锡薄膜。本发明制备的氧化锡薄膜具有颗粒度小、比表面积大、表面均匀、对汽车里易挥发性气体乙醇的检测有较高的灵敏度且响应恢复快等特点。该制备方法具有可在各种结构复杂的基体上均匀有序沉积，可精确控制沉积层的厚度、化学组成和结构等特点，制作设备投资少，工艺简单，操作容易。



1、一种车载乙醇检测的 SnO_2 薄膜，其特征在于：所述车载乙醇检测的 SnO_2 薄膜由硅衬底（1）、电极层（2）、薄膜敏感材料层（3）组成，所述电极层（2）为梳状电极，所述薄膜敏感材料层（3）由 SnO_2 半导体氧化物材料薄膜组成，所述 SnO_2 薄膜检测的对象是汽车里易挥发性气体乙醇。

2、一种使用权利要求 1 所述的车载乙醇检测的 SnO_2 薄膜的制备方法，其特征在于：该制备方法是按以下步骤完成的：

a、梳状电极制备：采用微加工、光刻技术在硅衬底（1）上制备电极层（2）；

b、梳状电极预处理：将表面具有电极层（2）的电极两端分别用金浆焊接金丝，然后通过电子束蒸发在电极层（2）表面蒸有一层 10~20nm 碳膜，以增加表面具有电极层（2）的电极导电性；

c、 SnO_2 薄膜可控制备：把经过预处理后的表面具有电极层（2）的电极分别用乙醇和去离子水清洗，将表面具有电极层（2）的电极放入电解槽中采用 DNA 调控电沉积，其中电沉积的电流是 $I=0.00016\text{A} \sim 0.00064\text{A}$ ，电沉积时间是 $t=3600\text{s} \sim 10800\text{s}$ ，电解液的浓度是 $\text{CSnCl}_2 = 0.02\text{mol/l}$ 、 $\text{CHNO}_3 = 0.03\text{mol/l}$ 、 $\text{CKNO}_3 = 0.1\text{mol/l}$ 、 $\text{CDNA} = 0.1\text{mg/l}$ ，即在表面具有电极层（2）的电极表面沉积一层 50~1000nm 薄膜敏感材料层（3），取出表面具有薄膜敏感材料层（3）的电极在空气中干燥；

d、掺杂及退火处理：用电子束蒸发在表面具有薄膜敏感材料层(3)的电极表面蒸一层1~3nm厚的Au，之后在400℃高纯氩中退火2~3h，制备出Au/SnO₂敏感薄膜，即车载乙醇检测的SnO₂薄膜。

车载乙醇检测的 SnO₂ 薄膜及其制备方法

所属领域

本发明涉及气敏传感器的敏感材料制备领域，特别涉及车载乙醇检测的 SnO₂ 薄膜及其制备方法。

背景技术

气敏传感器是我国传感器系统中应用比较广泛的一类传感器，在环保，医用、汽车、冶金、化工等领域都得到广泛的应用。近年来气敏传感器的应用越来越广，其中最主要的是防止突发事故，提高生活环境质量，保障生产过程条件的一致性，以及环境保护等。在防止突发事件中，对报警器件有极大的需求，它们被设计用于对由于有害或易燃气体泄漏造成的中毒、昏迷或火灾及时提出警报；为改善居住生活条件，需要应用传感器来检测那些使用空调机和鼓风机的房间、办公室、出租汽车和其他空间中的空气污染情况。除此之外，气敏传感器还用于控制炉具和其他器械中的食品烹调过程；为保护环境免受有害挥发物的污染，同时为了节约能源，使用气敏传感器监控汽车发动机、蒸汽锅炉等中的燃烧过程；在各种工业和林业领域、气敏传感器用于生产过程的监控，以及分析参与生产过程的各种气体成分，或分析由生产过程产生的气体成分。

长期以来，国内外气敏传感器一直以半导体气敏传感器为主，如氧化锡，氧化锌等典型的 n 型半导体。半导体气敏传感器具有高灵敏性，

结构简单，使用方便，价格便宜等一系列的优点。氧化锡是典型的 n 型半导体，是气敏传感器的最佳材料，其检测对象为甲烷、丙烷、一氧化碳、氢气、酒精、硫化氢等可燃性气体和呼出气体中的酒精、NO_x 等。关于氧化锡气敏机理的理论模型有很多，一般认为其气敏机理是表面吸附控制型机制，即在洁净的空气（氧化性气氛）中加热到一定的温度时对氧进行表面吸附，在材料的晶界处形成势垒，该势垒能束缚电子在电场作用下的漂移运动，使之不易穿过势垒，从而引起材料电导降低；而在还原性被测气氛中吸附被测气体并与吸附氧交换位置或发生反应，使晶界处的吸附氧脱附，致使表面势垒降低，从而引起材料电导的增加，通过材料电导的变化来检测气体。其气敏检测灵敏度随气体的种类、工作温度、催化剂等的不同而差异很大。氧化锡类传感器中，目前研究较多的主要是厚膜形式的敏感元件。

中国专利第 200410033637.7 号公开了一种氧化锡纳米敏感薄膜制备方法。此发明是采用磁控反应溅射方法是金属锡氧化，在硅片上生成锡的纳米量级氧化物薄膜，再进一步氧化，退火，即可制备出纳米晶粒氧化锡薄膜。此种方法制备的敏感薄膜具有氧化锡颗粒度小，比表面积大，厚度均匀等特点，制备的 SnO₂ 敏感薄膜对气体具有一定的敏感响应，但是此制备方法不利于薄膜掺杂，设备须专业人员操作，制作周期长，且成本昂贵，不利于大规模生产。

发明内容

本发明的目的是：针对现有技术中敏感薄膜制备方法的不足，本发明提出了车载乙醇检测的 SnO₂ 薄膜及其制备方法。

该发明是在原有的电沉积技术的基础上，通过添加 DNA 做稳定剂制备 SnO_2 敏感薄膜。DNA 电沉积与其他方法相比有着能在常温下制备，可在各种结构复杂的基体上均匀有序沉积，可精确控制沉积层的厚度、化学组成和结构等。本发明采用电沉积并辅以 DNA 调控制备纳米膜工艺，把传统工艺中的材料制备、掺杂、成型糅合到一个工艺阶段中，设备投资少，工艺简单，操作容易等优点。通过此方法制备的 SnO_2 薄膜具有良好的表面形貌，对汽车里易挥发性气体乙醇的检测有较高的灵敏度。

本发明的**技术方案**是：一种车载乙醇检测的 SnO_2 薄膜，特别是：车载乙醇检测的 SnO_2 薄膜构成的元件由硅衬底、电极层、薄膜敏感材料层组成，电极层为梳状电极，薄膜敏感材料层由 SnO_2 半导体氧化物材料薄膜组成， SnO_2 薄膜检测的对象是汽车里易挥发性气体乙醇。

一种车载乙醇检测的 SnO_2 薄膜的制备方法，特别是：该制备方法是按以下步骤完成的：

- a、梳状电极制备：采用微加工、光刻技术在硅衬底上制备电极层；
- b、梳状电极预处理：将表面具有电极层的电极两端分别用金浆焊接金丝，然后通过电子束蒸发在电极层表面蒸有一层 10~20nm 碳膜，以增加表面具有电极层的电极导电性；
- c、 SnO_2 薄膜可控制备：把经过预处理后的表面具有电极层的电极分别用乙醇和去离子水清洗，将表面具有电极层的电极放入电解槽中采用 DNA 调控电沉积，其中电沉积的电流是 $I=0.00016\text{A} \sim 0.00064\text{A}$ ，电沉积时间是 $t=3600\text{s} \sim 10800\text{s}$ ，电解液的浓度是 $\text{CSnCl}_2=0.02\text{mol/l}$ 、

$\text{CHNO}_3 = 0.03\text{mol/l}$ 、 $\text{CKNO}_3 = 0.1\text{mol/l}$ 、 $\text{CDNA} = 0.1\text{mg/l}$ ，即在表面具有电极层的电极表面沉积一层 $50 \sim 1000\text{nm}$ 薄膜敏感材料层，取出表面具有薄膜敏感材料层的电极在空气中干燥；

d、掺杂及退火处理：用电子束蒸发在表面具有薄膜敏感材料层的电极表面蒸一层 $1 \sim 3\text{nm}$ 厚的 Au，之后在 400°C 高纯氩中退火 $2 \sim 3\text{h}$ ，制备出 Au/SnO_2 敏感薄膜，即车载乙醇检测的 SnO_2 薄膜。

本发明的**有益效果**是：

其一，相对于现有技术，本发明提供了车载乙醇检测的 SnO_2 薄膜，车载乙醇检测的 SnO_2 薄膜构成的元件由硅衬底、电极层、薄膜敏感材料层组成，电极层为梳状电极，薄膜敏感材料层由 SnO_2 半导体氧化物材料薄膜组成。

该方法的特点就是采用 DNA 调控电沉积把传统工艺中的材料制备、掺杂、成型糅合到一个工艺阶段中，通过 DNA 调控纳米膜制备工艺技术，大大降低了成本投入，缩短了工艺流程，该发明具有设备投资少，工艺简单，操作容易等优点。通过此方法制备的 SnO_2 薄膜具有良好的表面形貌，对汽车里易挥发性气体乙醇的检测有较高的灵敏度。

其二，相对于现有技术，本发明提供了一种车载乙醇检测的 SnO_2 薄膜的制备方法。该方法同时改进了掺杂技术，DNA 调控电沉积制备 SnO_2 薄膜技术解决了纳米粒子溶胶制备的关键问题，在掺杂过程中使用了受主型离子金做掺杂质，有效改善气敏材料的敏感性能等使用性能，同时大大改善 SnO_2 薄膜对车载乙醇的选择性和稳定性。

在说明书具体实施方式中，图 5 是本发明中 SnO_2 薄膜对响应气体

的响应曲线图，其中图 a 为 SnO_2 薄膜对乙醇的响应曲线，图 b 为 SnO_2 薄膜对丙酮的响应曲线，图 c 为 SnO_2 薄膜对氨气的响应曲线，通过对图 5 中图 a 两幅图分析，可知 SnO_2 薄膜对乙醇具有很高的灵敏度，响应恢复都较快，通过对图 5 中图 b 和图 c 的分析，可知该 SnO_2 薄膜还适合于对氨气的检测。

附图说明

图 1 是本发明中 SnO_2 薄膜结构示意图。

图 2 是本发明中 SnO_2 薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 图。

图 3 是本发明中制备 SnO_2 薄膜的电解液紫外图谱。

图 4 是本发明中 SnO_2 薄膜扫描电子显微镜镜 (SEM) 照片。

图 5 是本发明中 SnO_2 薄膜对响应气体的响应曲线图。

图 6 是本发明的方法工艺流程图。

具体实施方式 下面结合附图和实施例对本发明做进一步说明：

图 1 是本发明中 SnO_2 薄膜结构示意图。在图 1 中，1 是硅衬底、2 是电极层、3 是薄膜敏感材料层。

电极层为梳状电极，薄膜敏感材料层由 SnO_2 半导体氧化物材料薄膜组成， SnO_2 薄膜检测的对象是汽车里易挥发性气体乙醇。

图 2 是本发明中 SnO_2 薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 图，通过比较 PDF 标准卡得知，无 DNA 辅助得到的主要成分是 SnO_2 ，DNA 辅助得到的主要成分是 $\text{Sn}_3+2\text{O}_2(\text{OH})_2$ ；由图 2 可知，仅经过 25℃ 处理过的湿膜，曲线上没有 SnO_2 晶体衍射的特征峰，说明在 25℃ 处理过的薄膜是非晶态结构；薄膜经过 250℃ 处理，然后在 500℃ 下退火 2h，曲线上有

SnO_2 晶体特征衍射峰，分析结果表明属四方结构。

图 3 是本发明中制备 SnO_2 薄膜的电解液可见一紫外图谱。在图 3 中，DNA 的结构特点四个碱基和磷酸基均为金属离子与 DNA 键合作用的可能位点。锡元素则处于第四周期，带+2 电荷数的 Sn^{2+} 则易形成直线型配合物，因此与 DNA 具有较强的配位能力。可见 DNA 在电解溶液中能沟起到很好的稳定剂作用。

图 4 是本发明中 SnO_2 薄膜扫描电子显微镜镜（SEM）照片，由图可知该 SnO_2 薄膜的晶粒度小，晶粒均匀。

图 5 是本发明中 SnO_2 薄膜对气体的响应曲线图。

图 a 为 SnO_2 薄膜对乙醇的响应和恢复时间响应曲线；在图 5 的图 a 的两幅图中，图 a 的第一幅左图是在 200ppm 的乙醇蒸汽浓度下， SnO_2 薄膜对乙醇的时间响应，由初始平衡的 0.6 伏电压信号值，快速（5 秒时间）达到稳态值 2.8 伏电压信号值，并趋于平衡，电压信号变化到了 2.2 伏，说明了该 SnO_2 薄膜对乙醇蒸汽响应快，灵敏度高；图 a 的第二幅右图是 SnO_2 薄膜对乙醇的恢复时间响应曲线。从图中可看出 SnO_2 薄膜远离 200ppm 的乙醇蒸汽后，由稳态平衡的 2.8 伏电压信号值快速（15 秒）回到原初始平衡电压值 0.6 伏，说明该 SnO_2 薄膜对乙醇的恢复时间快。

图 b 为 SnO_2 薄膜对丙酮的时间响应曲线；在图 b 中， SnO_2 薄膜对丙酮的响应，只有在 500ppm 丙酮蒸汽浓度下，电压信号响应值才能达到对乙醇的响应值 2.8 伏，说明该 SnO_2 薄膜对丙酮的灵敏度没有对乙醇的高。

图 c 为 SnO_2 薄膜对氨气的时间响应曲线；从图 b 中可明显看出， SnO_2 薄膜在 200ppm 的氨气浓度下，也有响应，由初始的 0.43 伏电压上升到 0.63 伏电压，说明了该 SnO_2 薄膜还能检测氨气。

通过以上图 5 的分析，可知 SnO_2 薄膜对乙醇具有很高的灵敏度，响应恢复都较快，该 SnO_2 薄膜还适合于对氨气的检测。

图 6 是本发明的方法工艺流程图。

开始（步骤 100）；利用丝网印刷法制备梳状电极（步骤 110）；梳状电极预处理，电子束蒸发在硅衬底 1 上蒸镀电极层 2（步骤 120）； SnO_2 薄膜可控制备，是 DNA 调控电沉积法制备 SnO_2 薄膜（步骤 130）；利用电子束蒸发进行薄膜的掺杂及退火（步骤 140）；制备出车载乙醇检测的 SnO_2 薄膜（步骤 150）。

车载乙醇检测的 SnO_2 薄膜的制备方法，在实施中包括电极的制备、电极预处理、薄膜制备、掺杂及退火，其中：

电极制备：采用微加工、光刻等技术在硅衬底 1 上制备梳状电极层 2；

电极预处理：首先进行电极引线，在电极的两端分别用金浆焊接金丝。然后通过溅射在其表面蒸有一层 10~20nm 碳膜，以增强电极的导电性；

薄膜制备：使用 LK2005 型电化学工作站，采用恒电流技术控制电流电解库仑法进行电沉积。电沉积的条件： $I=0.00016\text{A}$ $t=7200\text{s}$ $\text{CSnCl}_2=0.02\text{mol/l}$, $\text{CHNO}_3=0.03\text{mol/l}$, $\text{CKNO}_3=0.1\text{mol/l}$, $\text{CDNA}=0.1\text{mg/l}$, 空气中干燥；

掺杂及退火：用溅射法在 SnO_2 薄膜敏感材料层 3 表面蒸一层 1~3nm 的 Au，之后进行 400℃退火，得 Au/ SnO_2 敏感薄膜，即车载乙醇检测的 SnO_2 薄膜。

实施例 1：

把经过预处理后的梳状电极层 2 分别用乙醇，去离子水清洗电极表面，然后把电极放入电解槽中进行电沉积，电解液的浓度： $\text{CSnCl}_2 = 0.02\text{mol/l}$ $\text{CHNO}_3 = 0.03\text{mol/l}$ $\text{CKNO}_3 = 0.1\text{mol/l}$ $\text{CDNA} = 0.1\text{mg/l}$ ，电沉积的电流： $I = 0.00008\text{A}$ ，电沉积时间： $t = 7200\text{s}$ ，即在电极表面沉积一层 SnO_2 薄膜敏感材料层 3。取出电极，在空气中干燥，然后通过溅射技术在薄膜表面蒸一层 2nm 厚的金层，最后在 400℃、高纯氩中退火 2h，制备出在 $I = 0.00008\text{A}$ 电流下的 SnO_2 薄膜。

实施例 2：

把经过预处理后的梳状电极层 2 分别用乙醇，去离子水清洗电极表面，然后把电极放入电解槽中进行电沉积，电解液的浓度： $\text{CSnCl}_2 = 0.02\text{mol/l}$ $\text{CHNO}_3 = 0.03\text{mol/l}$ $\text{CKNO}_3 = 0.1\text{mol/l}$ $\text{CDNA} = 0.1\text{mg/l}$ ，电沉积的电流： $I = 0.00016\text{A}$ 。电沉积时间： $t = 7200\text{s}$ ，即在电极表面沉积一层 SnO_2 薄膜敏感材料层 3，取出电极，在空气中干燥，然后通过溅射技术在薄膜表面蒸一层 2nm 厚的金层，最后在 400℃、高纯氩中退火 2h，制备出在 $I = 0.00016\text{A}$ 电流下的 SnO_2 薄膜。

实施例 3：

把经过预处理后的梳状电极层 2 分别用乙醇，去离子水清洗电极表面，然后把电极放入电解槽中进行电沉积，电解液的浓度： $\text{CSnCl}_2 =$

0.02mol/l CHNO₃=0.03mol/l CKNO₃=0.1mol/l CDNA=0.1mg/l, 电沉积的电流: I=0.00032A。电沉积时间: t=7200s, 即在电极表面沉积一层 SnO₂ 薄膜敏感材料层 3。取出电极, 在空气中干燥, 然后通过溅射技术在薄膜表面蒸一层 2nm 厚的金层, 最后在 400℃、高纯氩中退火 2h, 制备出在 I=0.00032A 电流下的 SnO₂ 薄膜。

实施例 4:

把经过预处理后的梳状电极层 2 分别用乙醇, 去离子水清洗电极表面, 然后把电极放入电解槽中进行电沉积, 电解液的浓度: CSnCl₂=0.02mol/l CHNO₃=0.03mol/l CKNO₃=0.1mol/l CDNA=0.1mg/l, 电沉积的电流: I=0.00064A。电沉积时间: t=7200s, 即在电极表面沉积一层 SnO₂ 薄膜敏感材料层 3。取出电极, 在空气中干燥, 然后通过溅射技术在薄膜表面蒸一层 2nm 厚的金层, 最后在 400℃、高纯氩中退火 2h, 制备出在 I=0.00064A 电流下的 SnO₂ 薄膜。

实施例 5:

把经过预处理后的梳状电极层 2 分别用乙醇, 去离子水清洗电极表面, 然后把电极放入电解槽中进行电沉积, 电解液的浓度: CSnCl₂=0.02mol/l CHNO₃=0.03mol/l CKNO₃=0.1mol/l CDNA=0.1mg/l, 电沉积的电流: I=0.00016A。电沉积时间: t=3600s, 即在电极表面沉积一层 SnO₂ 薄膜敏感材料层 3。取出电极, 在空气中干燥, 然后通过溅射技术在薄膜表面蒸一层 2nm 厚的金层, 最后在 400℃、高纯氩中退火 2h, 制备出在 t=3600s 电沉积时间下的 SnO₂ 薄膜。

实施例 6:

把经过预处理后的梳状电极层 2 分别用乙醇，去离子水清洗电极表面，然后把电极放入电解槽中进行电沉积，电解液的浓度：CSnCl₂=0.02mol/l CHNO₃=0.03mol/l CKNO₃=0.1mol/l CDNA=0.1mg/l，电沉积的电流：I=0.00016A。电沉积时间：t=10800s,即在电极表面沉积一层 SnO₂ 薄膜敏感材料层 3。取出电极，在空气中干燥，然后通过溅射技术在薄膜表面蒸一层 2nm 厚的金层，最后在 400℃、高纯氩中退火 2h，制备出在 t=10800s 电沉积时间下的 SnO₂ 薄膜。

实施例 7:

把经过预处理后的梳状电极层 2 分别用乙醇，去离子水清洗电极表面，然后把电极放入电解槽中进行电沉积，电解液的浓度：CSnCl₂=0.02mol/l CHNO₃=0.03mol/l CKNO₃=0.1mol/l CDNA=0.1mg/l，电沉积的电流：I=0.00016A。电沉积时间：t=7200s, 即在电极表面沉积一层 SnO₂ 薄膜敏感材料层 3。取出电极，在空气中干燥，然后通过溅射技术在薄膜表面蒸一层 1nm 厚的金层，最后在 400℃、高纯氩中退火 2h，制备出 1nm 厚金层的 SnO₂ 薄膜。

实施例 8:

把经过预处理后的梳状电极层 2 分别用乙醇，去离子水清洗电极表面，然后把电极放入电解槽中进行电沉积，电解液的浓度：CSnCl₂=0.02mol/l CHNO₃=0.03mol/l CKNO₃=0.1mol/l CDNA=0.1mg/l，电沉积的电流：I=0.00016A。电沉积时间：t=7200s, 即在电极表面沉积一层 SnO₂ 薄膜敏感材料层 3。取出电极，在空气中干燥，然后通过溅

射技术在薄膜表面蒸一层 3nm 厚的金层，最后在 400℃、高纯氩中退火 2h，制备出有 3nm 厚金层的 SnO_2 薄膜。

实施例 9：

把经过预处理后的梳状电极层 2 分别用乙醇，去离子水清洗电极表面，然后把电极放入电解槽中进行电沉积，电解液的浓度： $\text{CSnCl}_2 = 0.02\text{mol/l}$ $\text{CHNO}_3 = 0.03\text{mol/l}$ $\text{CKNO}_3 = 0.1\text{mol/l}$ $\text{CDNA} = 0.1\text{mg/l}$ ，电沉积的电流： $I = 0.00016\text{A}$ 。电沉积时间： $t = 7200\text{s}$ ，即在电极表面沉积一层 SnO_2 薄膜敏感材料层 3。取出电极，在空气中干燥，然后通过溅射技术在薄膜表面蒸一层 2nm 厚的金层，最后在 400℃、高纯氩中退火 1h。制备出退火 1h 后的 SnO_2 薄膜。

实施例 10：

把经过预处理后的梳状电极层 2 分别用乙醇，去离子水清洗电极表面，然后把电极放入电解槽中进行电沉积，电解液的浓度： $\text{CSnCl}_2 = 0.02\text{mol/l}$ $\text{CHNO}_3 = 0.03\text{mol/l}$ $\text{CKNO}_3 = 0.1\text{mol/l}$ $\text{CDNA} = 0.1\text{mg/l}$ ，电沉积的电流： $I = 0.00016\text{A}$ 。电沉积时间： $t = 7200\text{s}$ ，即在电极表面沉积一层 SnO_2 薄膜敏感材料层 3。取出电极，在空气中干燥，然后通过溅射技术在薄膜表面蒸一层 2nm 厚的金层，最后在 400℃、高纯氩中退火 3h，制备出退火 3h 后的 SnO_2 薄膜。

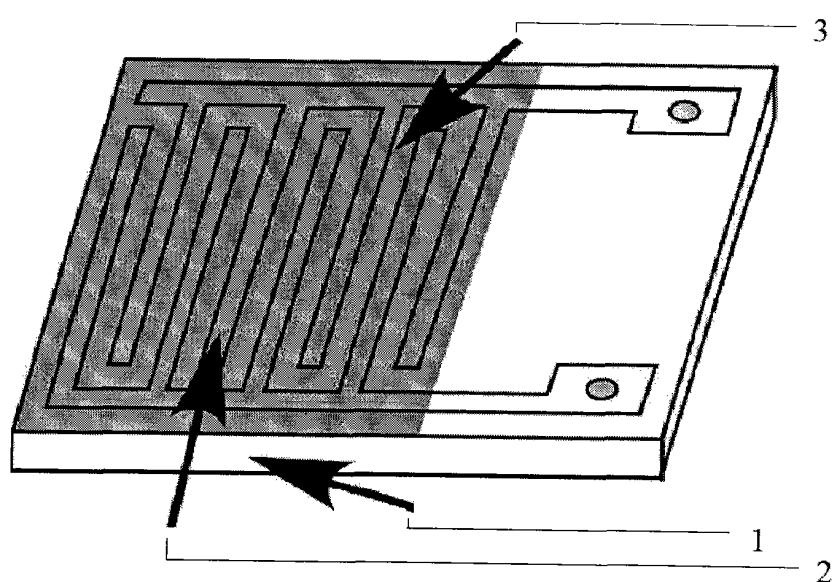


图 1

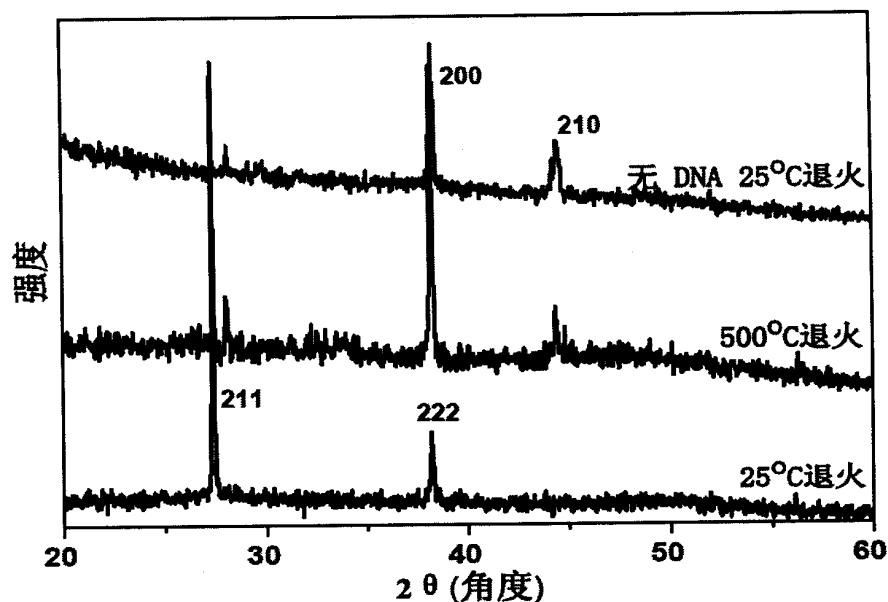


图 2

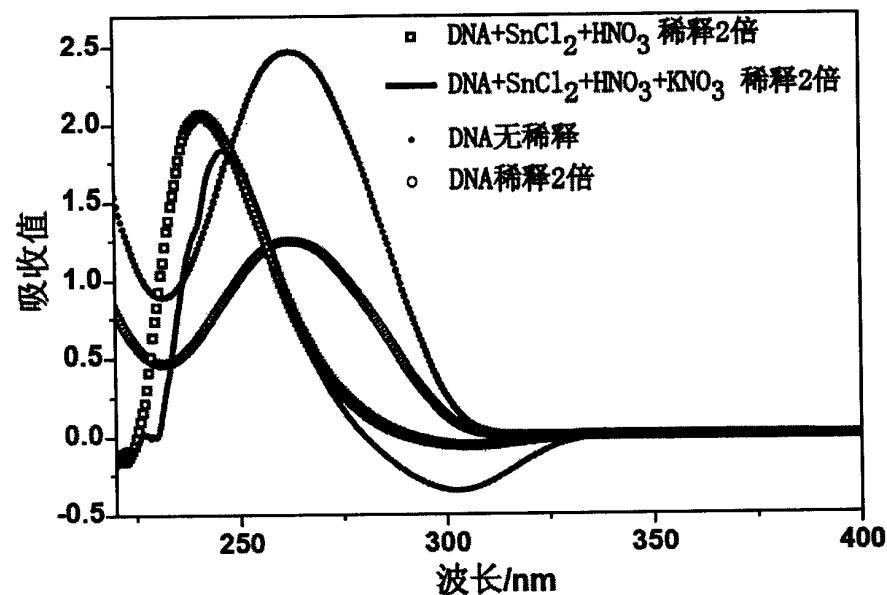


图 3

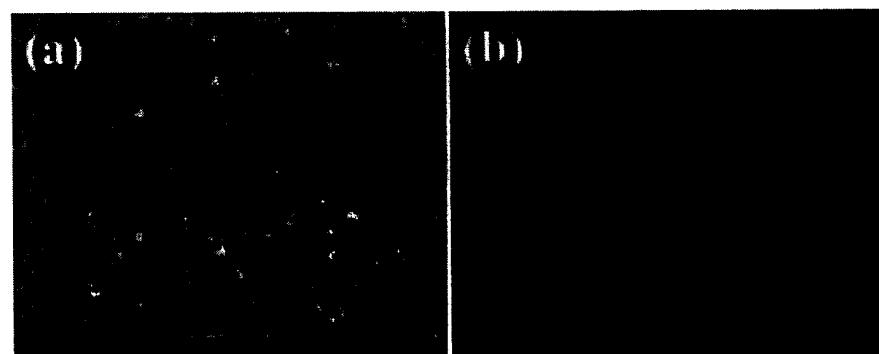


图 4

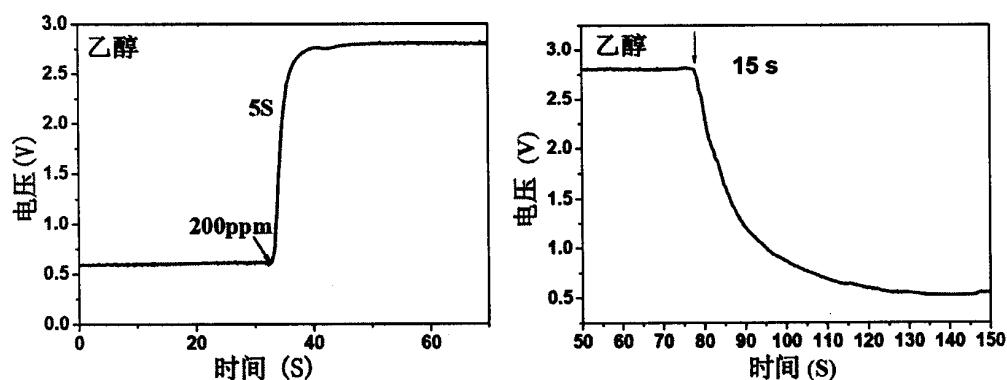


图 a

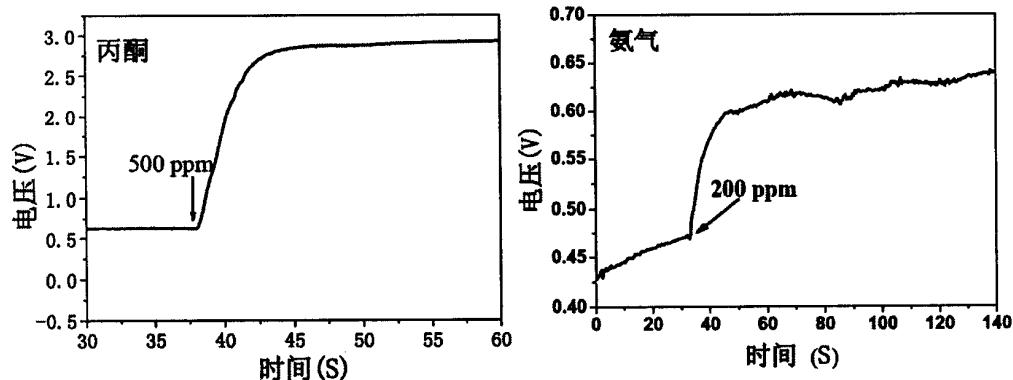


图 b

图 c

图 5

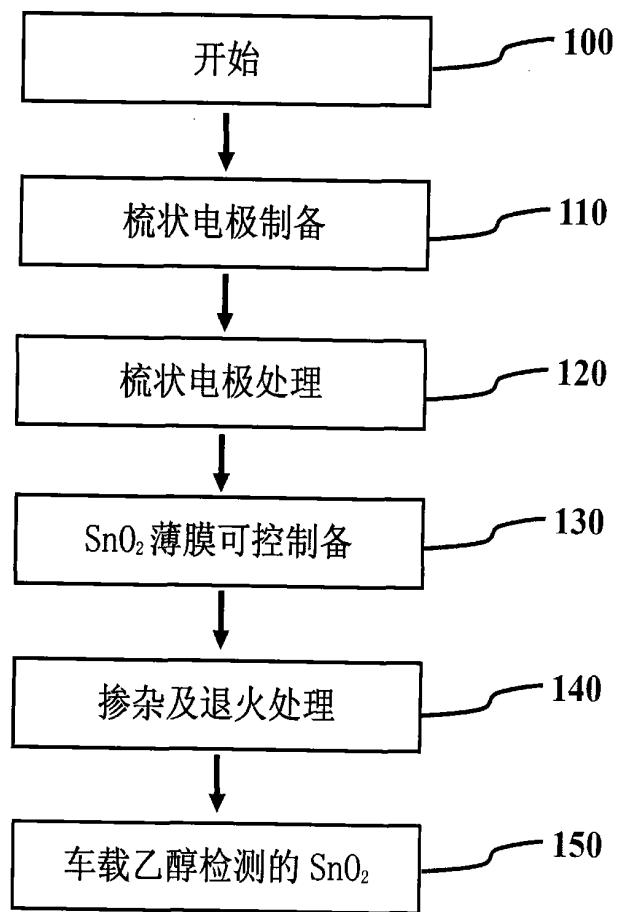


图 6