

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 29/22 (2006.01)

H01L 33/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780042000.6

[43] 公开日 2009年9月16日

[11] 公开号 CN 101536193A

[22] 申请日 2007.10.19

[21] 申请号 200780042000.6

[30] 优先权

[32] 2006.10.20 [33] US [31] 60/853, 382

[32] 2007.10.18 [33] US [31] 11/975, 356

[86] 国际申请 PCT/US2007/022360 2007.10.19

[87] 国际公布 WO2008/051486 英 2008.5.2

[85] 进入国家阶段日期 2009.5.12

[71] 申请人 英特曼帝克司公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 陶德节 李依群 成世凡

[74] 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司

代理人 孟锐

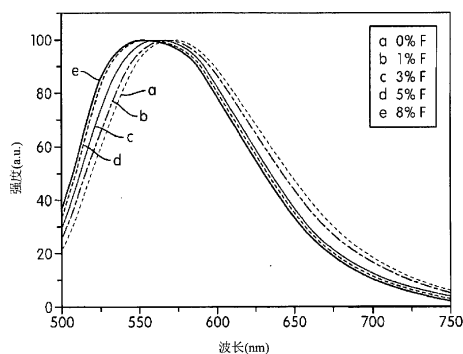
权利要求书2页 说明书6页 附图9页

[54] 发明名称

纳米 YAG:Ce 磷光体组合物及其制备方法

[57] 摘要

本发明揭示掺杂铈的石榴石磷光体，其在光谱的黄色区域内发射，并且具有通式 $(Y, A)_3(A, B)_5(O, C)_{12}:Ce^{3+}$ ，其中 A 为 Tb、Gd、Sm、La、Sr、Ba、Ca 和/或 Mg 并且取代 Y，B 为 Si、Ge、B、P 和/或 Ga 并且取代 Al，并且 C 为 F、Cl、N 和/或 S，其中 C 取代 O。相对于固态反应方法，瞬时共沉淀方法提供更均匀的混合环境以促进 Ce^{3+} 激发剂在 YAG 基质中的分布。这一均匀分布具有提高发射强度的优点。由此制造的磷光体原始粒径为约 200nm，其具有窄分布。



1、一种掺杂铈的石榴石基磷光体，其具有下式：

$(Y,A)_3(Al,B)_5(O,C)_{12}:Ce^{3+}$ ；其中

A 选自由 Tb、Gd、Sm、La、Sr、Ba、Ca 组成的群组，并且其中 A 以介于约 0.1% 至 100% 间的量取代 Y；

B 选自由 Si、Ge、B、P 和 Ga 组成的群组，并且其中 B 以介于约 0.1% 至 100% 间的量取代 Al；并且

C 选自由 F、Cl、N 和 S 组成的群组，并且其中 C 以约 0.1% 至 100% 的量取代 O。

2、如权利要求 1 所述的掺杂铈的石榴石基磷光体，其中在通过峰波长介于约 445 nm 至约 460 nm 间的辐射激发时，所述磷光体经配置以发射介于约 540 至 560 nm 间的光，并且其中所述磷光体中的元素包含钇、铝、硅、氧和氟。

3、如权利要求 1 所述的掺杂铈的石榴石基磷光体，其中在通过峰波长介于约 445 nm 至约 460 nm 间的辐射激发时，所述磷光体经配置以发射介于约 540 至 560 nm 间的光，并且其中粒径分布介于约 10 nm 至约 1 μ m 间。

4、如权利要求 1 所述的掺杂铈的石榴石基磷光体，其中在通过峰波长介于约 445 nm 至约 460 nm 间的辐射激发时，所述磷光体经配置以发射介于约 540 至 560 nm 间的光，并且其中 D50 平均粒径介于约 200 nm 至约 700 nm 间。

5、如权利要求 1 所述的掺杂铈的石榴石基磷光体，其中在通过峰波长介于约 445 nm 至约 460 nm 间的辐射激发时，所述磷光体经配置以发射介于约 540 至 560 nm 间的光，并且其中所述磷光体表示为式 $Y_3(Al_{1-x}Si_x)_5(O_{1-y}C_y)_{12}:Ce^{3+}$ ；x 介于约 0.001 至约 0.2 之间；y 介于约 0.001 至约 0.2 之间；并且所述粒径分布介于约 10 nm 至约 1 μ m 之间。

6、一种制造掺杂铈的石榴石基磷光体的方法，其具有下式：

$(Y,A)_3(Al,B)_5(O,C)_{12}:Ce^{3+}$ ；其中

A 选自由 Tb、Gd、Sm、La、Sr、Ba、Ca 组成的群组，并且其中 A 以介于约 0.1% 至 100% 的量取代 Y；

B 选自由 Si、Ge、B、P 和 Ga 组成的群组，并且其中 B 以介于约 0.1% 至 100% 间的量取代 Al；并且

C 选自由 F、Cl、N 和 S 组成的群组，并且其中 C 以介于约 0.1% 至 100% 间的量

取代 O；所述方法包含：

1) 将期望量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和选自由 NH_4X 、 AlX_3 和 YX_3 组成的群组的化合物溶解于去离子水中，其中 X 选自由 F 和 Cl 组成的群组；

2) 以逐滴方式将所述来自步骤 1) 的溶液添加至氨溶液中；

3) 将所述步骤 2) 的溶液陈化，并且随后过滤并用蒸馏水洗涤所得沉淀；

4) 干燥所述步骤 3) 的沉淀；和

5) 在还原性气氛中于约 1100°C 至 1500°C 下烧结所述步骤 4) 的经干燥产物。

7、如权利要求 6 所述的方法，其另外包括将 $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$ 添加至所述得自步骤 1) 的溶液中的步骤。

8、如权利要求 6 所述的方法，其中所述含 A 起始材料选自由硝酸盐、氧化物、氢氧化物、碳酸盐和硫酸盐组成的群组。

9、一种制造掺杂铈的石榴石基磷光体的方法，其具有下式：

$\text{Y}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ；其中

x 介于约 0 至约 0.1 之间；

1) 将期望量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解于去离子水中；

2) 将 $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$ 添加至所述得自步骤 1) 的溶液中；

3) 以逐滴方式将所述来自步骤 2) 的溶液添加至氨溶液中；

4) 将所述步骤 3) 的溶液陈化，并且随后过滤并用蒸馏水洗涤所得沉淀；

5) 干燥所述步骤 4) 的沉淀；并且

6) 在还原性气氛中于约 1100°C 至 1500°C 下烧结所述步骤 5) 的经干燥产物。

10、如权利要求 9 所述的方法，其另外包括将含卤素化合物添加至所述得自步骤 1) 的溶液中的步骤。

纳米 YAG:Ce 磷光体组合物及其制备方法

技术领域

本发明实施例涉及通过液体混合方法制造的掺杂铈的石榴石基磷光体。

背景技术

称作 YAG:Ce 的钇铝石榴石磷光体（当通过三价铈激发时）是用于所谓“白色 LED”商业市场的熟知磷光体。与基于硅酸盐、硫酸盐、次氨基硅酸盐及氧代次氨基硅酸盐的磷光体相比，YAG 具有相对较高的蓝色激发辐射吸收效率、高量子效率（QE 大于约 90%）、高温及高湿度环境下的良好稳定性、及宽发射光谱。然而，当激发辐射的波长降至约 460 nm 以下的水平时，YAG 的发射强度降低。

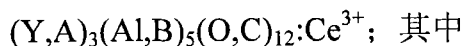
在业内，YAG 磷光体通常是在高温下（高于约 1600°C）通过固态反应方法制造。由于原料混合不充分且反应性较差，若干种诸如 $Y_4Al_2O_9$ (YAM) 和 $YAlO_3$ (YAP) 等中间相可容易地纳入产物组合物中。另外，所得磷光体的粒径不均匀，并且当（例如）分布内的平均粒径(D50)位于约 5 微米时，其通常表现约 1 至 10 微米以上的宽分布范围。

与固态反应方法相比，共沉淀方法具有在相对较低温度下制造具有窄粒径分布的实质上纯净的 YAG 相的优点。同时，所述共沉淀磷光体的发光性质与那些通过固态反应技术制造的磷光体的性质一样好，或可能更好。

在通过发射峰波长处于约 445 nm 至 455 nm 的蓝色二极管激发时，发射峰的中心位于约 540 nm 至 560 nm 波长处，业内需要在此时改良 YAG 的发射强度。此可产生高亮度白色 LED。为进一步改良自蓝色二极管至白色二极管的外部转化发射，需通过将磷光体粒径降至小于发射波长（优选地小于 400 nm）来将散射损耗进一步最小化。

发明内容

本发明实施例涉及掺杂铈的石榴石基磷光体，其具有下式：



A 选自由 Tb、Gd、Sm、La、Sr、Ba、Ca 组成的群组，并且其中 A 以介于约 0.1% 至 100% 的量取代 Y；

B 选自由 Si、Ge、B、P 和 Ga 组成的群组，并且其中 B 以介于约 0.1% 至 100% 间的量取代 Al；并且

C 选自由 F、Cl、N 和 S 组成的群组，并且其中 C 以约 0.1% 至 100% 的量取代 O。

这些掺杂铈的石榴石基磷光体是通过具有多个益处的共沉淀方法来制造。一个益处是所述方法允许将卤素纳入磷光体晶格中，此可导致发射强度和控制发射波长的能力增强。共沉淀也提供更均匀的混合环境以同样改善其它组份（例如 YAG 基质中的 Ce^{3+} 激发剂）的分布。

瞬时共沉淀方法也提供对粒径的有益控制。根据本发明实施例，粒径分布介于约 10 nm 至约 1 μ m 之间。在替代实施例中，D50 平均粒径介于约 200 nm 至约 700 nm 之间。

除所研究共沉淀制备方法的参数（例如，包括晶格内 F 的纳入和粒径控制）外，烧结温度和气氛也作为变量来处理。人们发现升高烧结温度能增加结晶度。相对于惰性气氛，还原性气氛可增强发射强度。

附图说明

图 1 是取代氧的氟(F)浓度介于约 1%至约 8%间的 $Ce:Y_3Al_5(O,F)_{12}$ 的标准化发射光谱，当氟浓度增加时，所述磷光体展示转变为较短波长的峰波长；

图 2 是取代氧的氟浓度介于约 1%至约 8%间的 $Ce:Y_3Al_5(O,F)_{12}$ 的发射光谱，所述图显示在 F 浓度增加时峰强度增加；

图 3 是 $Ce:Y_3Al_5(O,F)_{12}$ 族化合物的发射光谱，此实验中变量是用作起始材料的特定含氟化合物；

图 4 是自经不同浓度的 Cl 掺杂的 $Ce:Y_3Al_5(O,Cl)_{12}$ 的标准化发射光谱的汇总，数据显示在不同 Cl 掺杂水平下发射峰波长仍基本上相同；

图 5 是自 x 自 0 至 0.08 变化的 $Ce:Y_3(Al_{1-x}Si_x)_5O_{12}$ 族化合物的标准化发射光谱的汇总；此数据显示当硅浓度增加时峰波长转变至较短波长（较高能量）；

图 6 显示在 5% H_2 气氛中于不同温度下烧结的 $Ce:Y_3Al_5O_{12}$ 的发射光谱：当烧结温度升高时发射峰强度增加；

图 7 显示在 5% H_2 气氛中于不同温度下烧结的 $Ce:Y_3Al_5O_{12}$ 的 x 射线衍射(XRD) 图案：当烧结温度增加时结晶度提高；

图 8 是在相同温度（1400 $^{\circ}$ C）和不同气氛下烧结的 $Ce:Y_3Al_5O_{12}$ 的发射光谱，其表明 5%浓度的 H_2 是制造 Ce:YAG 的最佳烧结气氛；并且

图 9A 和图 9B 是通过共沉淀方法和通过固态反应技术二者制造的 Ce:YAG 化合物的扫描电子显微镜(SEM)显微照片；使用共沉淀方法制造的磷光体的原始粒径为约 200 nm，其具有窄分布。

具体实施方式

本文揭示在光谱黄色区域内发射的掺杂铈的石榴石磷光体。这些磷光体可描述为通式 $(Y,A)_3(Al,B)_5(O,C)_{12}:Ce^{3+}$ ，其中 A 为 Tb、Gd、Sm、La、Sr、Ba、Ca 和/或 Mg，

并且其中 A 以介于约 0.1-100%间的量取代 Y; B 为 Si、Ge、B、P、和/或 Ga, 其中 B 以介于约 0.1-100%间的量取代 Al; 并且 C 为 F、Cl、N、和/或 S, 其中 C 以介于约 0.1-100%间的量取代 O。

在替代实施例中, 具有黄色发射并且掺杂铈的石榴石磷光体描述为式 $Y_3(Al_{1-x}Si_x)_5(O_{1-y}C_y)_{12}:Ce^{3+}$, 其中 C 具有与上述相同的含义, x 介于约 0.001 至约 0.2 之间, 并且 y 介于约 0.001 至约 0.2 之间。

在替代实施例中, 具有黄色发射并且掺杂铈的石榴石磷光体在通过峰波长介于约 445 nm 至约 460 nm 间的辐射激发时发光, 所述黄色发射光的峰波长范围介于约 540 至 560 nm 之间, 并且其中所述磷光体中的元素包含钇、铝、硅、氧和氟。

在替代实施例中, 具有黄色发射并且掺杂铈的石榴石磷光体在通过峰波长介于约 445 nm 至约 460 nm 间的辐射激发时发光, 所述黄色发射光的峰波长介于约 540 至 560 nm 之间, 并且其中粒径分布介于约 10 nm 至约 1 μ m 之间。

在替代实施例中, 具有黄色发射并且掺杂铈的石榴石磷光体在通过峰波长介于约 445 nm 至约 460 nm 间的辐射激发时发光, 所述黄色发射光的峰波长介于约 540 至 560 nm 之间, 并且其中 D50 平均粒径介于约 200 nm 至约 700 nm 之间。

在替代实施例中, 具有黄色发射并且掺杂铈的石榴石磷光体在通过峰波长介于约 445 nm 至约 460 nm 间的辐射激发时发光, 所述黄色发射光的峰波长介于约 540 至 560 nm 之间, 并且其中所述磷光体包含表示为式 $Y_3(Al_{1-x}Si_x)_5(O_{1-y}C_y)_{12}:Ce^{3+}$ 的化合物, 其中 x 介于约 0.001 至约 0.2 之间, y 介于约 0.001 至约 0.2 之间, 并且粒径分布介于约 10 nm 至约 1 μ m 之间。

制造瞬时磷光体的方法包括以下步骤:

1) 称量期望量的 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和起始材料 NH_4X 、 AlX_3 和/或 YX_3 (其中 X 为诸如 F 或 Cl 等卤素) 中的任一种, 然后将其溶解于去离子水中;

2) 以逐滴方式将来自步骤 1) 的溶液添加至氨溶液中;

3) 将步骤 2) 的溶液陈化约 1 小时, 随后实施过滤并用蒸馏水洗涤所得沉淀;

4) 于约 150°C 下将步骤 3) 的沉淀干燥约 6 小时; 和

5) 冷却且缓慢研磨步骤 4) 的经干燥沉淀, 将此产物转移至铝坩埚中, 并且在还原性气氛中于约 1100°C 至 1500°C 下烧结经研磨产物。

在替代实施例中, 所述方法另外包括将 $(CH_3O)_4Si$ 添加至得自步骤 1) 的溶液中的步骤。另外, 在上述实例中, 含 A 起始材料并非必须为硝酸盐, 并且含 A 起始材料也可为氧化物、氢氧化物、碳酸盐、和硫酸盐、和诸如此类。

在替代程序中, 在液态步骤期间可包括溶胶状聚合步骤和含硅单体的添加。当用所述方法制造具有式 $Ce:Y_3(Al_{1-x}Si_x)_5O_{12}$ 的磷光体时, 所述方法包括以下步骤:

1) 将期望量的 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶解于去离子水中;

- 2) 将 $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$ 添加至得自步骤 1)的溶液中;
- 3) 以逐滴方式将来自步骤 2)的溶液添加至氨溶液中;
- 4) 将步骤 3)的溶液陈化约 1 小时, 并且随后过滤并用蒸馏水洗涤所得沉淀;
- 5) 于约 150°C 下将步骤 4)的沉淀干燥约 6 小时; 和
- 6) 冷却并且缓慢研磨步骤 4)的经干燥沉淀, 将此产物转移至铝坩埚中, 并且在还原性气氛中于约 1100°C 至 1500°C 下烧结经研磨产物。

所述后一种方法也可包括将含卤素化合物添加至得自步骤 1 的溶液中的步骤。

以下实验阐述本发明发明者所实施实验的结果。第一组实验涉及在具有式 $\text{Ce:Y}_3\text{Al}_5(\text{O,F})_{12}$ 的晶体中诸如 F 或 Cl 等卤素对氧晶格位点的取代, 其包括将不同含氟化合物用作起始材料的影响。下一组实验研究在这些铝酸盐基石榴石中(具体而言在化合物 $\text{Ce:Y}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_5\text{O}_{12}$ 中)用 Si 代替 Al 的影响。本发明的最后三部分探讨烧结温度对磷光体的光学性质和形态(包括粒径)的影响。

$\text{Ce:Y}_3\text{Al}_5(\text{O,F})_{12}$ 中氧的氟取代

具有通式 $(\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的磷光体粉末样品是使用上述共沉淀方法来制造。用于制造所述磷光体的起始材料为纯度大于约 99.9% 的粉末。起始材料为 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 以及 NH_4X 、 AlX_3 和/或 YX_3 , 其中 X 为诸如氟(F)或氯(Cl)等卤素。使用上述两种程序中的第一种来制造 $(\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光体。

通过使用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射和理学微型反光(Rigaku MiniFlex) X 射线衍射仪的 x 射线衍射以及扫描电子显微术(JEOL JSM-6330F 场发射扫描电子显微镜)来研究通过上述实验制造的 $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$ 磷光体颗粒的晶体结构和形态。 $\text{Ce}:\text{YAG}$ 磷光体颗粒的激发光谱是使用利用氙弧灯作为激发源的 SHIMADZU RF-1501 荧光分光光度计来测量。 $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$ 磷光体颗粒产物的光致发光光谱是使用海洋光学(Ocean Optics) USB2000 光谱仪来测量, 其中磷光体是通过 450 nm LED 来激发。在本实验中, 在煅烧前将氟添加至存于液相中的磷光体前体中。

这些实验的结果展示于图 1-图 3 中。图 1 展示式 $\text{Ce:Y}_3\text{Al}_5(\text{O,F})_{12}$ 族化合物发射光谱的汇总, 其中氟(F)的浓度为 0%、1%、3%、5%和 8%。这些曲线已经标准化以阐释氟浓度增加对峰发射波长的影响。当氟浓度自约 1%增至约 8%时, 磷光体显示峰发射波长转变至较短波长。此数据确认氟取代氧, 下文将立即更详细地探讨此概念。

图 2 中展示 $\text{Ce:Y}_3\text{Al}_5(\text{O,F})_{12}$ 系列磷光体发射光谱的相同汇总, 氟浓度同样介于约 1%至约 8%之间, 但此次未将数据标准化以显示氟对光致发光强度的影响。此图阐释 F 浓度提高如何导致峰强度增加, 并且认为这也是晶体晶格中氟取代氧原子的直接结果。因此, F 的纳入看来具有两种影响。

图 3 中研究氟源是否可以影响发光性质的问题。此图展示 $\text{Ce:Y}_3\text{Al}_5(\text{O,F})_{12}$ 族化合物的发射光谱, 此实验中的变量是用作起始材料的具体含氟化合物。虽然起始材料 YF_3 所产生磷光体的强度相对于用起始材料 AlF_3 和 NH_4F 产生的磷光体似乎确实稍稍降

低，但含氟型起始材料对光学性质似乎无显著影响。

图 1 和图 2 的数据显示当氟含量小至 1% 时，发射峰强度明显增加。同时，当 F 浓度增加时，发射峰波长转变为短波长。这些结果是由于液体处理导致氟插入晶格内所致，并且预期所述插入可具有取代或间隙性质。若插入是取代性，那么氟可能占据晶格内的 O^{2-} 位置。若确实如此，那么由于电荷平衡因素氧位点空穴也可存在。

对数据的进一步研究揭示在氟浓度低于约 5 原子% 时对波长和强度的影响最显著。当氟含量大于约 5% 时，阳离子空穴变为饱和，并且含氟起始化合物以固态反应助熔剂而非液体组份来发挥作用。

在单独实验组中比较氯与氟，其结果展示于图 4 中。与 F^- 阴离子的作用方式类似，少量 Cl^- 也可在 Ce:YAG 制造方法中用作助熔剂。氟阴离子可取代地替换 O^{2-} 阴离子，并且被纳入 YAG 晶格中，从而影响材料的晶体场并转变 YAG 主体内 Ce^{3+} 的峰发射波长，而与 F 情况不同， Cl^- 似乎不具有占据 O^{2-} 位置的能力。这可能是因为离子半径为 1.81 \AA 的 Cl^- 显著大于半径为 1.40 \AA 的 O^{2-} ，而离子半径为 1.33 \AA 的 F^- 与 O^{2-} 阴离子大小正好大致相同。

Ce:YAG 型磷光体中用 Si 替代 Al

将少量 Si 添加至起始溶液中以形成具有通式 $Ce:Y_3(Al_{1-x}Si_x)_5O_{12}$ 的磷光体。此实验的结果展示于图 5 中。此处，当 $x=0$ 时（也就是说当 Si 未取代 Al 时），磷光体的峰发射波长为约 575 nm 。3%、5%、和 8% 的掺杂水平将峰发射波长转变为较短波长（ 550 nm 或更短），并且这些组合物的每一种都大致集中于此位置。

烧结温度

烧结温度的影响展示于图 6 中。结果表明发射强度实质上随烧结温度的提高（ 1200°C 至 1300°C 至 1400°C ）而增加，这可能是因为烧结温度越高，所形成 YAG 晶体的纯度越高。另外，尽管不欲受限于任何具体理论，但人们相信伴随更高烧结温度的是 YAG 晶格内 Ce^{3+} 的更均匀分布。通过图 7 的 x 射线衍射图案显示经改良结晶度，其中 YAG 晶格内 Ce^{3+} 的均匀分布是发射强度增加的至少一个原因。

烧结气氛

烧结气氛的影响展示于图 8 中。结果显示，当烧结气氛自空气（其当然为氮气和氧气）改变为氩气（其是完全惰性的）、改变为 100% 氢气气氛、改变为约 5% 氢气和 95% 氮气的还原性气氛时，光致发光强度显著增加。空气与氩气曲线的形状不同于还原性气氛（100% 氢气和 5% 氢气-95% 氮气）的曲线形状，这是由于某些 Ce^{3+} 氧化为 Ce^{4+} 所致。

粒径

许多磷光体制造方法的目标为产生均匀粒径，其可使用瞬时共沉淀方法来容易地达成。使用以即时方法制备的磷光体观察到的实例性粒径分布为约 200 nm 至 300 nm。如图 9A（共沉淀）中 SEM 图片与图 9B（固态反应）的比较所显示，这是相对窄的分布。

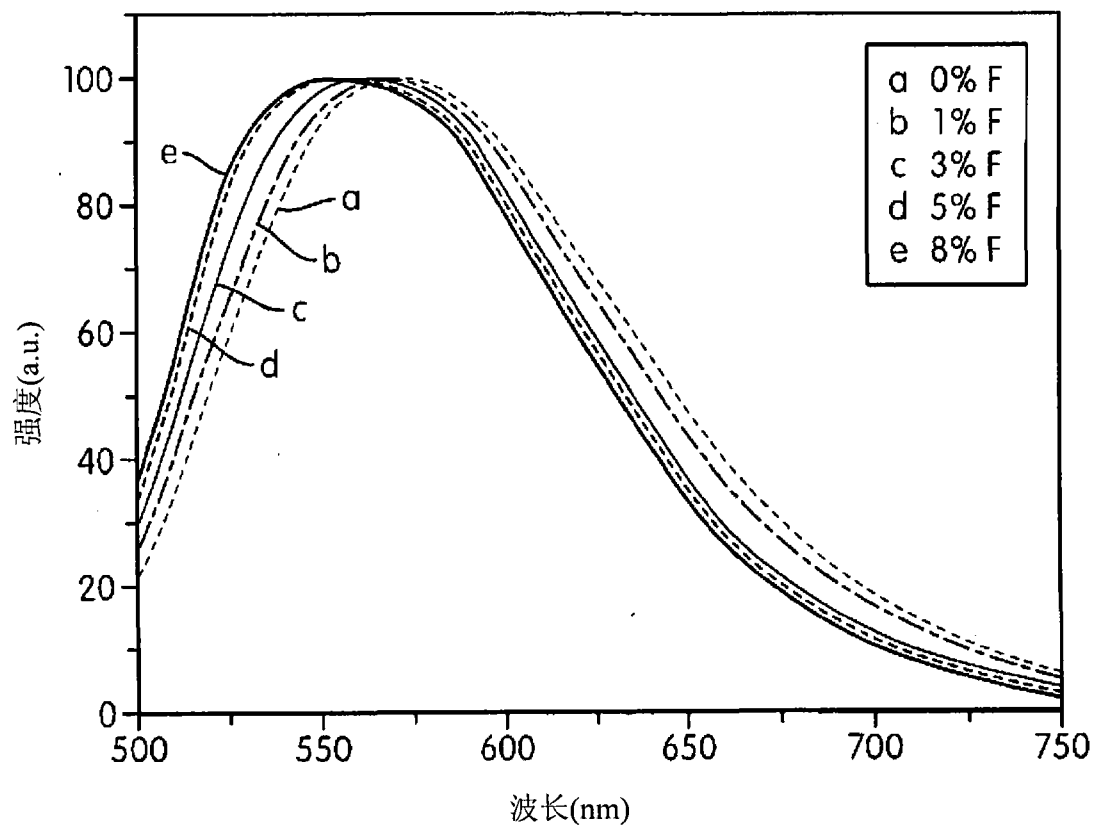


图 1

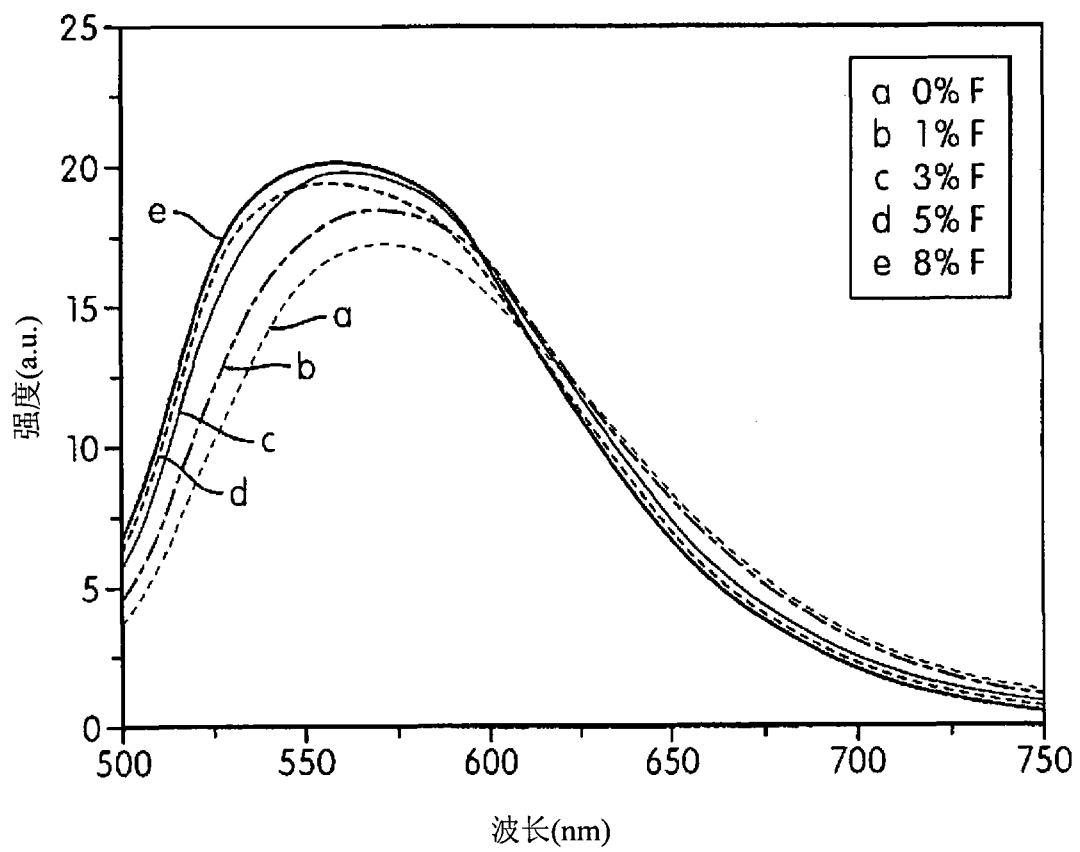


图 2

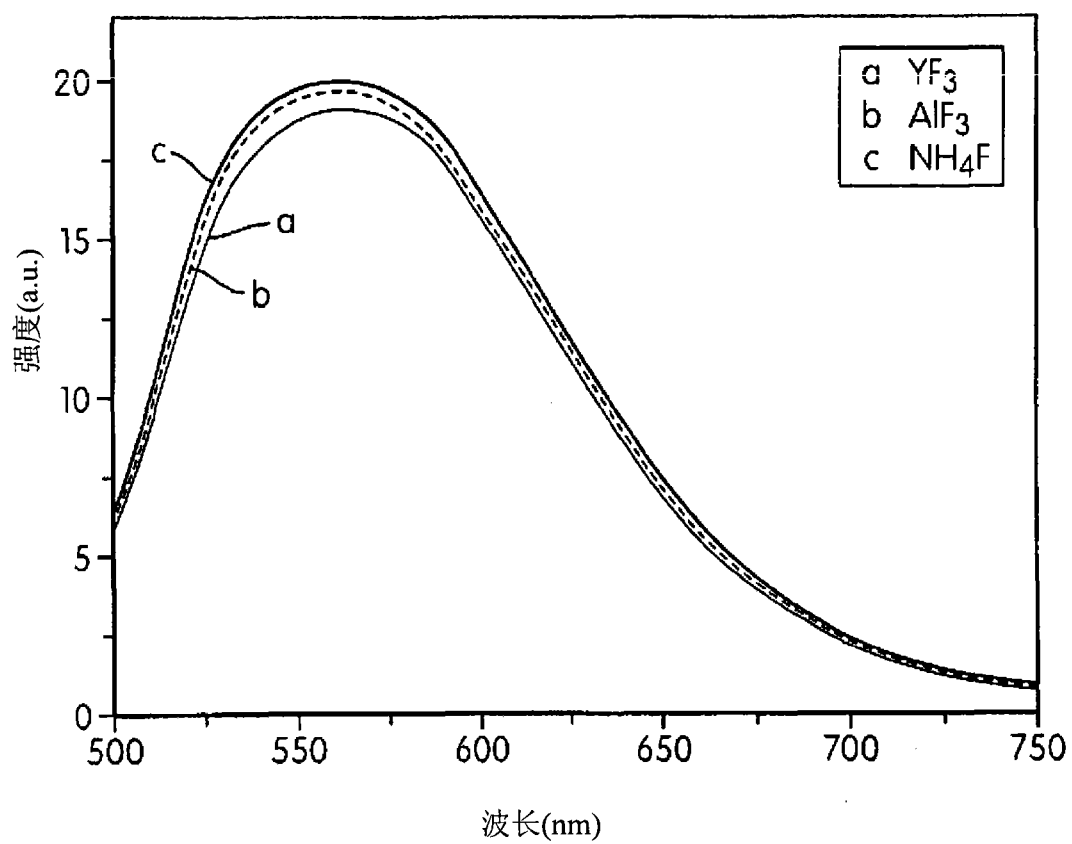


图 3

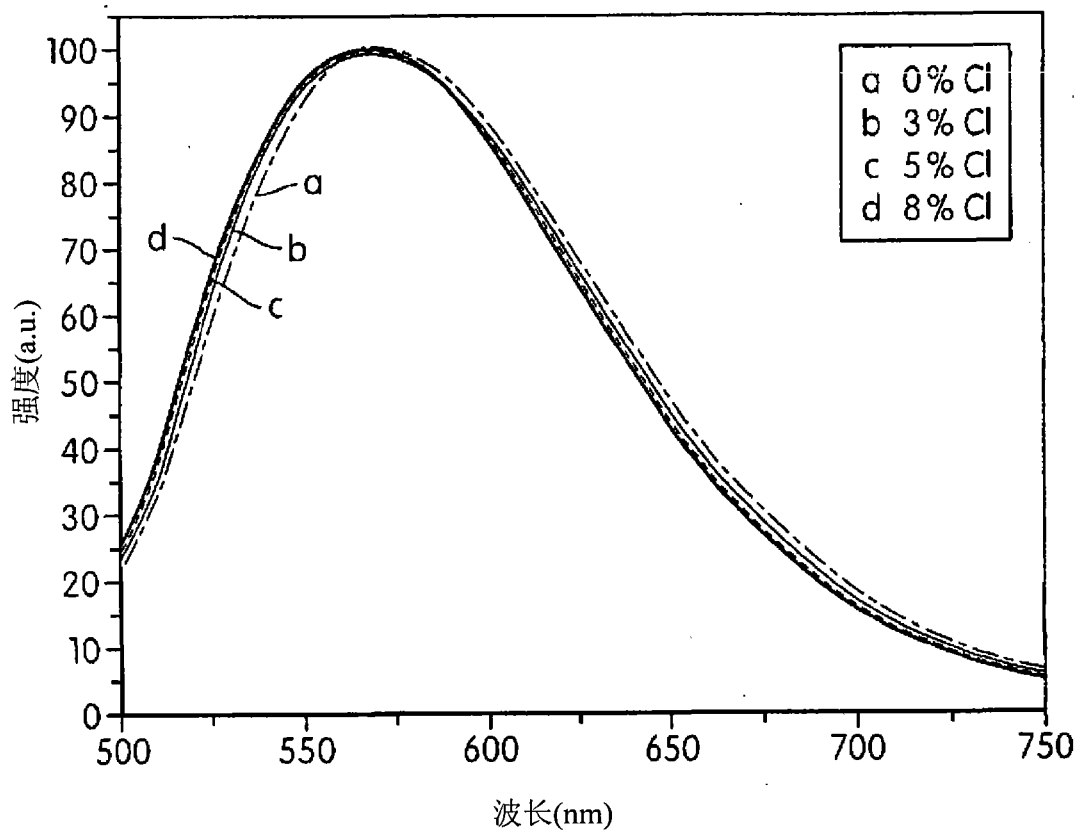


图 4

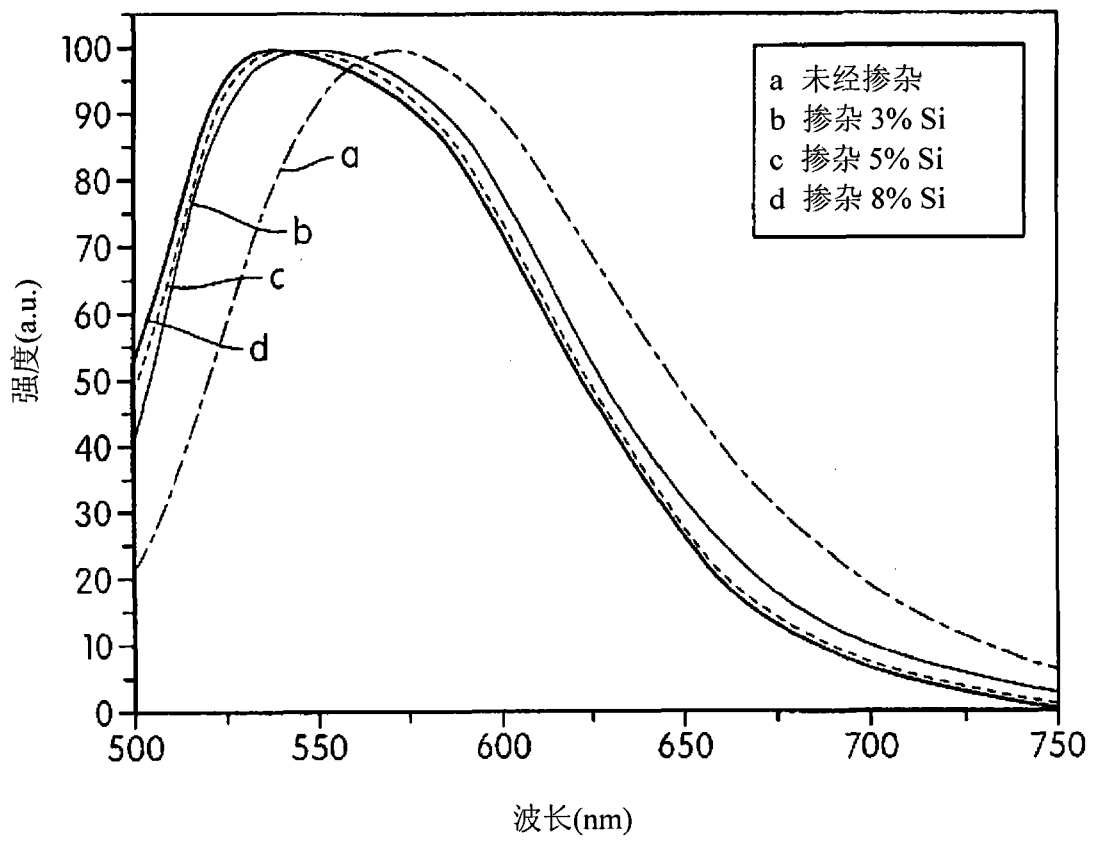


图 5

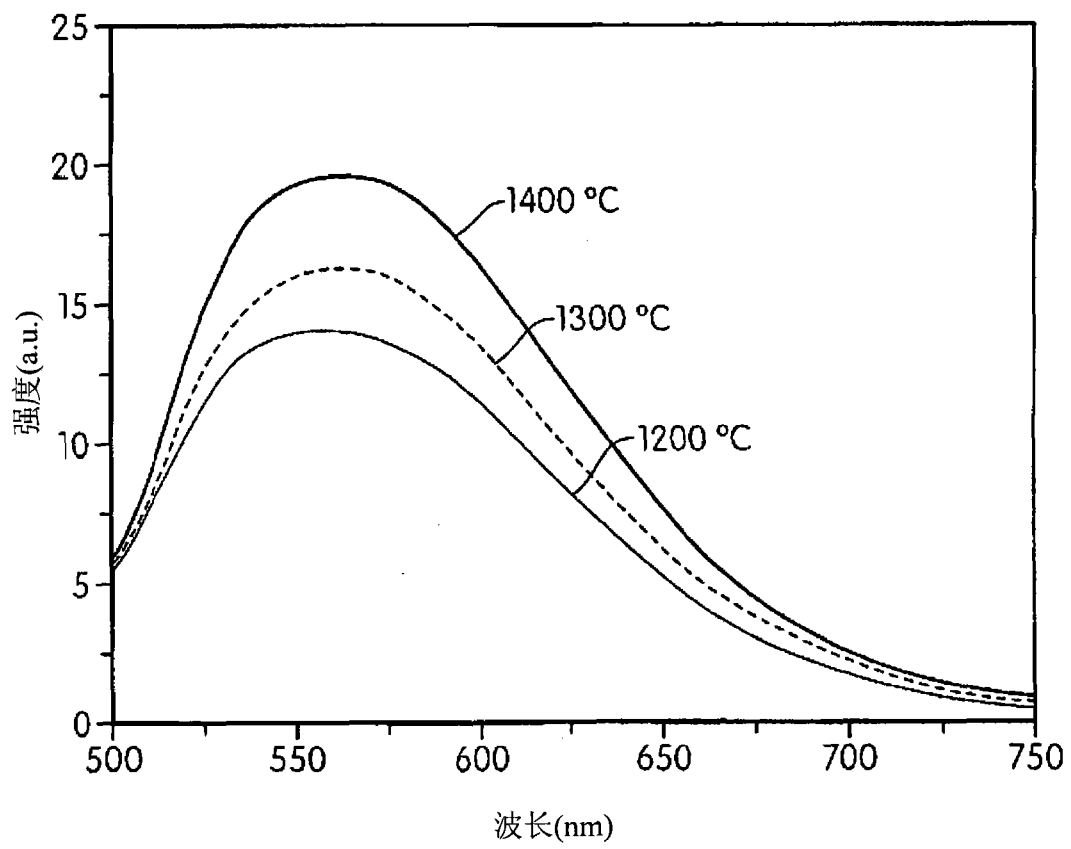


图 6

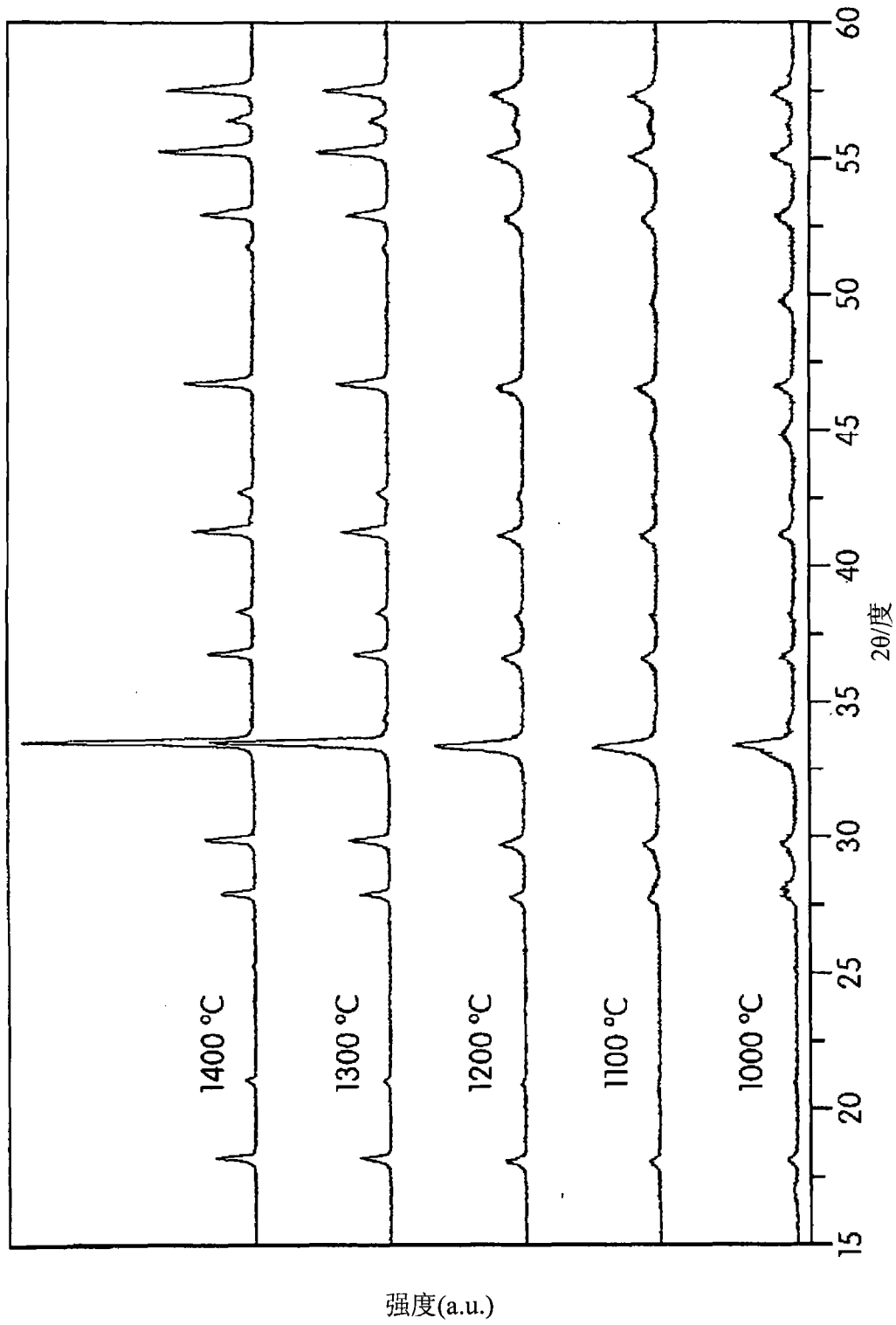


图7

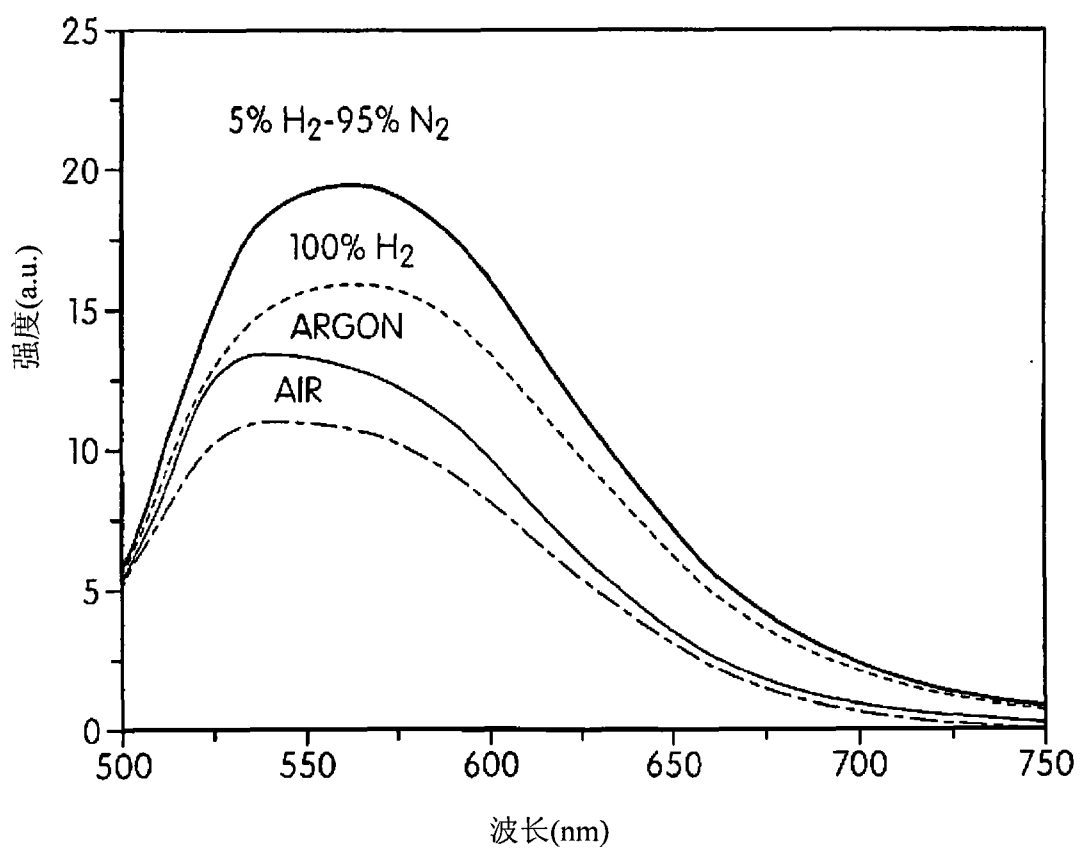


图 8

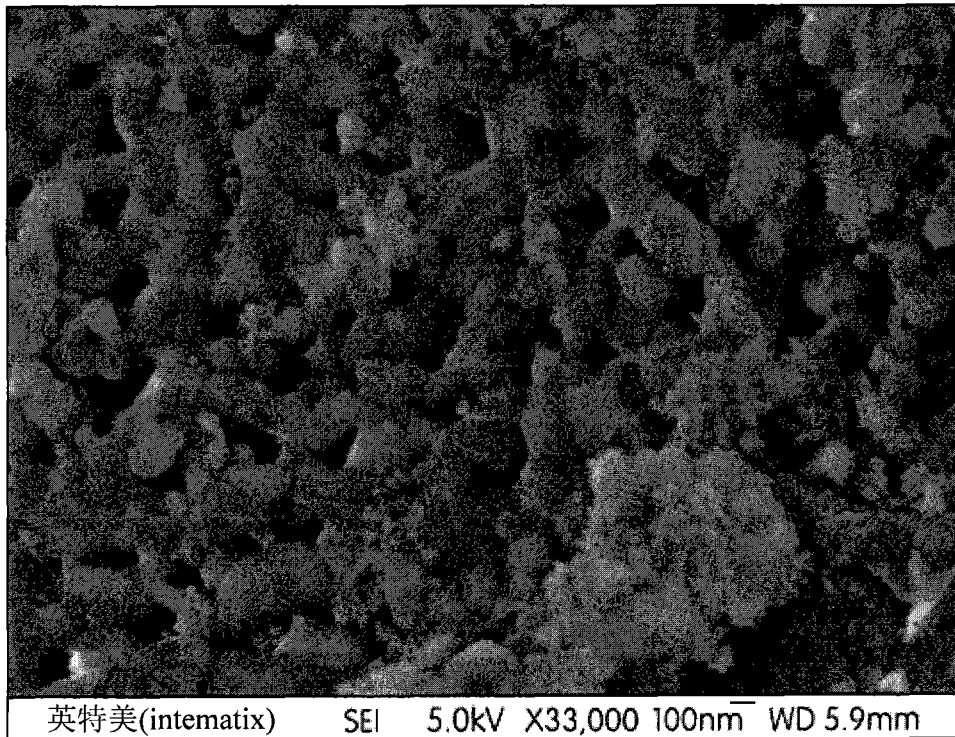


图 9a

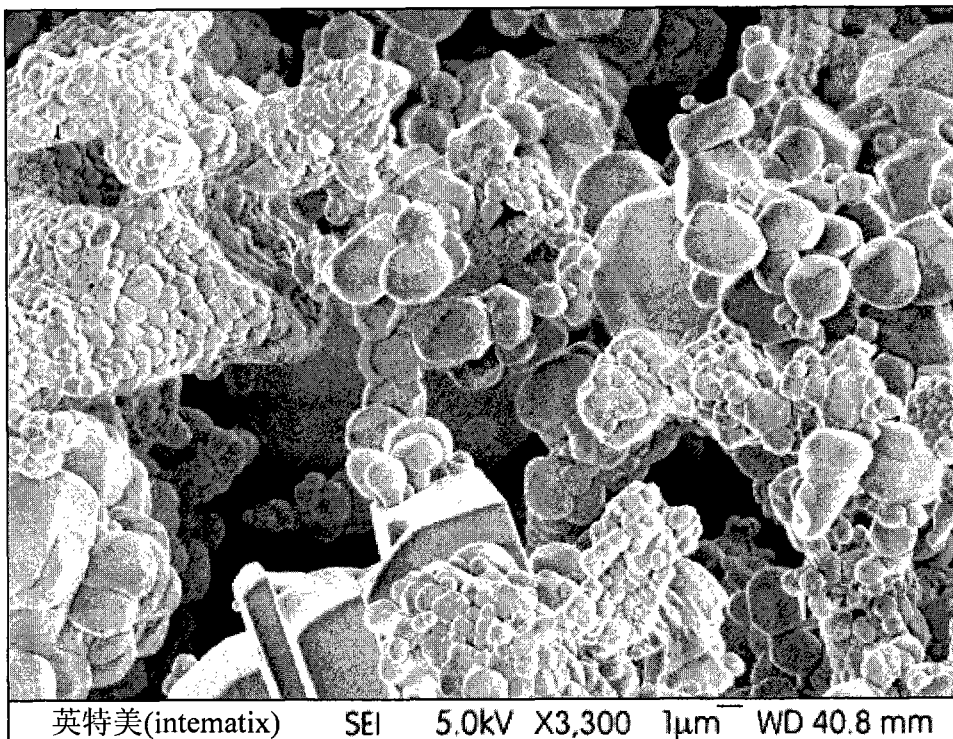


图 9b