



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104701122 A

(43) 申请公布日 2015. 06. 10

(21) 申请号 201410726248. 6

(22) 申请日 2014. 12. 04

(30) 优先权数据

13195596. 5 2013. 12. 04 EP

(71) 申请人 FEI 公司

地址 美国俄勒冈州

申请人 马克斯·普朗克索赔科学公司

(72) 发明人 B. 布伊斯塞 R. S. 达内夫

K. S. 萨德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 张凌苗 张懿

(51) Int. Cl.

H01J 37/02(2006. 01)

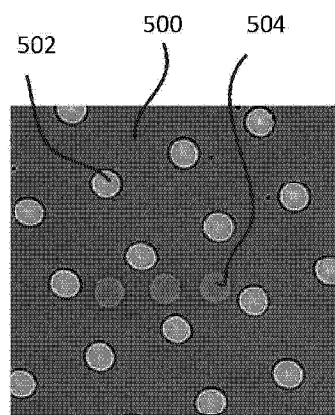
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

产生纳米结晶石墨的独立式薄膜方法

(57) 摘要

本发明涉及一种产生纳米结晶石墨的独立式薄膜的方法,该方法包括以下步骤:提供独立式非晶碳薄膜,在惰性气氛中或者在真空中将该独立式薄膜加热到高温;以及允许该独立式薄膜冷却;作为其结果,形成纳米结晶石墨的独立式薄膜。非晶碳的薄膜众所周知,并且被使用在例如在透射电子显微镜中的相位片中,或者作为样品载体(图 5A)。缺点是膜暴露在电子束可以导致在膜中的电子改变,产生所谓脚印(504)。使用结晶石墨膜克服了该问题,但是通常以微米数量级的晶体的大小干扰高质量成像。因此,存在针对纳米结晶石墨碳膜的需要。本发明公开了如何制备这些膜,并且公开了这样的膜的某些用途。如在图 5B 中可见的那样,没有脚印出现。



1. 一种用于产生纳米结晶石墨的独立式薄膜的方法,所述方法包括以下步骤:
 - 提供非晶碳的独立式薄膜,
 - 在惰性气氛中或者在真空中,将该独立式薄膜局部地加热到高温;以及
 - 允许该独立式薄膜冷却;作为其结果,形成纳米结晶石墨的独立式薄膜。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其中通过以激光束辐照所述独立式薄膜来执行所述局部加热。
3. 如权利要求 2 所述的方法,其中激光的波长、激光的功率、辐照区域的大小和薄膜的厚度是这样的,使得独立式薄膜在 0.1 MW/m^2 与 20 MW/m^2 之间局部地吸收。
4. 如权利要求 3 所述的方法,其中激光的波长、激光的功率、辐照区域的大小和薄膜的厚度是这样的,使得独立式薄膜在 0.75 MW/m^2 与 12 MW/m^2 之间局部地吸收。
5. 如上述权利要求中的任何一项所述的方法,其中在局部加热期间,独立式薄膜的温度局部地上升到 1000 K 与 3700 K 之间。
6. 如权利要求 5 所述的方法,其中在局部加热期间,独立式薄膜的温度局部地上升到 1625 K 与 3250 K 之间。
7. 如上述权利要求中的任何一项所述的方法,其中局部地加热独立式薄膜持续至少 1 秒钟。
8. 如上述权利要求中的任何一项所述的方法,其中独立式薄膜具有小于 $1 \text{ }\mu\text{m}$ 的厚度。
9. 如权利要求 8 所述的方法,其中独立式薄膜具有小于 250 nm 的厚度。
10. 如权利要求 8 所述的方法,其中独立式薄膜具有小于 50 nm 的厚度。
11. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中在低于 500 K 的环境中,更具体地在室温环境中,允许所述独立式薄膜冷却。
12. 如权利要求 11 所述的方法,其中在室温环境中,允许所述独立式薄膜冷却。
13. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中在少于 1 ms 内,允许独立式薄膜冷却到在 1000 K 之下的温度。
14. 如权利要求 13 所述的方法,其中在小于 0.25 ms 内,允许独立式薄膜冷却到在 1000 K 之下的温度。
15. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中由 TEM 网格支撑独立式薄膜。
16. 如权利要求 15 所述的方法,其中由金属或者硅的 TEM 网格支撑独立式薄膜。
17. 如前述权利要求中任一项所述的方法,所述方法进一步包括以下附加步骤:在膜中形成一个或多个孔,用于传递未衍射或者衍射的电子束,作为其结果,形成透射电子显微镜的相位片或者相位掩模。
18. 一种用于透射电子显微镜的部件,所述部件包括纳米结晶石墨的独立式薄膜或者由纳米结晶石墨的独立式薄膜制成。
19. 如权利要求 18 所述的部件,其中所述部件来自相位片、相位掩模和样本载体的组。
20. 一种包括如权利要求 18 — 19 中的任何一项所述的部件的透射电子显微镜。

产生纳米结晶石墨的独立式薄膜方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种产生纳米结晶石墨的独立式薄膜的方法。

背景技术

[0002] 非晶碳的独立式薄膜在例如透射电子显微镜(TEM)中被用作 Zernike 相位片中的材料,如在被进一步称为 Nagayama[-1-] 的“Phase Contrast Enhancement with Phase Plates in Biological Electron Microscopy”, K. Nagayama et al., Microscopy Today, Vol. 18 No.4 (July 2010), pp. 10-13 中描述的那样。

[0003] 在透射电子显微镜(TEM)中,通过传递具有例如在 40 keV 与 400 keV 之间的可选能量的高能电子通过样本来对样本成像。针对诸如生物样本的所谓弱相样本,大多数电子不受阻碍地(无散射地)穿过样本,而某些电子弹性地或者无弹性地散射,弹性散射的电子形成衍射束。由弹性散射和非弹性散射的电子(衍射束和非衍射束)的干扰形成图像。

[0004] 出现的问题是,针对在该图像中的低空间频率的对比度转移函数(CTF)是零或者接近零,导致大的物体/结构的低可见度。这是由摄像机或者在图像平面中的荧光屏对亮度变化敏感但是对照射电子束的相位变化不敏感的事实引起的。

[0005] 对此的解决方案是使用在衍射平面(或者与其共轭的平面)中的相位片:该相位片引入在衍射束与非衍射束之间的相位差。存在若干类型的相位片,其中 Zernike 相位片是针对本发明特别感兴趣的。在 Zernike 相位片中,非衍射束的相位被保留不变,并且通过传递这些束通过例如非晶碳的薄膜来改变衍射束的相位。该薄膜优选地是均匀的膜。衍射平面中的晶体将引起在离散方向上的电子束的 Bragg 反射,产生由样本的多个重叠图像组成的最终图像。此外,微米大小的不同晶畴引入不同的相移来传递电子,使得图像形成复杂化或者阻碍图像形成。因此,使用非晶膜,其中不存在或者存在非常少的晶体。

[0006] 由相位片引入的相位差将 CTF 的像正弦的行为改变为像余弦的行为,并且因此改变针对低空间频率的最大对比度。针对相位片和其他对比度增强设备的更彻底的描述,参见早先提及的 K. Nagayama[-1-] 的公布。

[0007] 非晶碳的独立式薄膜的缺点是,当被电子辐照时的在膜的体电子结构或者表面电子结构中的改变。在专利申请 EP13165356 中对此进行了更详细地描述,并且在此将其称为 Volta 效应。结果是被辐照的膜的部分示出所谓的“脚印”(在其处束沉积相对大剂量的电子的区域),并且当被用作相位片的材料时,穿过膜的“有脚印的”部分的电子束经历不同于穿过没有形成脚印的其他部分的束的相位差。

[0008] 应注意,脚印迟早消失,时间常数按几小时到几天的数量级。因此,虽然可以使用在 EP13165356 中描述的 Volta 相位片,但是其随时间不稳定。

[0009] 应注意,具有在 1 nm 与 5 μ m 之间的厚度的非晶碳的独立式薄膜从例如 Arizona Carbon Foil Co., Inc, Tucson, Arizona, USA 市场上可买到,并且其在 2007 年 8 月 14 日创建的 <http://www.emgrid.com.au/pdf/ACF-metals-Products.pdf> 中,更具体地在第 1 段中,最具体地在第 1.1 段中被描述,并且经由例如 Agar Scientific,

Stansted, Essex, CM24 8GF, United Kingdom (<http://www.agarscientific.com/ultra-amooth-carbon-foils.html>) 出售。

[0010] 当使用结晶碳的薄膜并且为避免归因于晶体的相位变化时,晶体大小应该优选地小于在衍射平面处的成像的源的大小。针对目前工艺水平的 TEM,在衍射平面处的成像的源的大小可以小至 30 nm。

[0011] 因此,存在由具有非常小的晶体的碳膜形成相位片的期望,其中晶体大小远小于 100 nm,即所谓纳米结晶碳(NCC)。

发明内容

[0012] 本发明意图提供一种用于产生纳米结晶石墨的独立式薄膜(NCG)的方法。

[0013] 为此,本发明的方法的特征在于,所述方法包括以下的步骤:

- 提供非晶碳的独立式薄膜,
- 在惰性气氛中或者在真空中,局部地将该独立式薄膜加热到高温;以及
- 允许该独立式薄膜冷却;

作为其结果,形成纳米结晶石墨的独立式薄膜。

[0014] 发明人认为独立式膜具有石墨性质,即其是纳米结晶石墨(NCG)的独立式薄膜。因此,也可以将这些膜称为“热处理的膜”。然而,如果该膜具有纳米结晶碳,则在做出对 NCG 的引用的进一步引用中,做出对纳米结晶碳(NCC)的相等的引用。

[0015] 应注意,没有将碳添加到薄膜,也不出现烧蚀(ablation),并且本发明只依赖于薄膜的相位改变。

[0016] 应进一步注意,薄膜由例如以 TEM 网格的形式的载体支撑。本领域技术人员将认识到,不加热在其处支撑载体的部分,或者将在其处支撑载体的部分加热到少得多的程度。因此,取决于 NCG 薄膜的使用,在该上下文中的“局部加热”应该被解释为不包括由载体结构支撑的膜的部分,并且可以加热甚至小得多的区域。

[0017] 优选地,使用激光完成加热。

[0018] 使用具有例如 10 — 100 mW 的功率的诸如红外激光、可见光激光的激光被证明是当聚焦到延伸的斑时(因此离焦地工作)时的加热所述箔的容易的方式。

[0019] 激光的波长、激光的功率、辐照区域的大小和薄膜的厚度应该优选地是这样的,使得独立式薄膜在 0.1 MW/m^2 与 20 MW/m^2 之间,更优选地在 0.75 MW/m^2 与 12 MW/m^2 之间吸收。

[0020] 实验示出,在这些条件下,独立式薄膜的温度引起 NCG 的形成。然而,太多的功率密度(在约 20 MW/m^2 之上)使得将碳膜加热到出现过度汽化的温度(大约 3700 K),作为其结果,在几秒钟或者甚至更少的时间内,在膜中烧蚀孔。

[0021] 这意味着,在大约 20 MW/m^2 的功率密度处,达到大约 3700 K 的温度,并且——假设 $P \approx T^4$ ——“正常”加热在 1000 K (在 0.1 MW/m^2 处)与 3700 K (在 20 MW/m^2 处)之间,更优选地在 1625 K (在 0.75 MW/m^2 处)与 3250 K (在 12 MW/m^2 处)之间。

[0022] 应注意,因为膜非常薄,所以该薄膜部分透明。透明性也取决于照射的(激光)光的波长,并且因此最好以吸收的功率表示加热状况,而不是照射在膜上的功率。

[0023] 优选地,将膜加热持续至少 1 秒钟,使得可以实现在箔中的沉积能量的优良控制。

[0024] 优选地,薄膜的厚度小于 1 μm ,更具体地小于 250 nm,最具体地小于 50 nm。

[0025] 针对相位片,理想地,膜的厚度应该是:19.9 nm以针对80 keV的电子引起 $\lambda/2$ 的相移,27.6 nm以针对200 keV的电子引起 $\lambda/2$ 的相移,30.8 nm以针对300 keV的电子引起 $\lambda/2$ 的相移。应注意,离开这些理想值不太远的厚度也给出针对较大结构的对比度转移的显著的改善。

[0026] 可以使用较厚的箔,因为具有例如是提及的厚度的三倍的厚度的箔引起 $3 \cdot \lambda/2$ 的相移,并且产生绝对值相同的CTF。然而,较厚的膜也引起更多的散射,并且因此引起对比度的损失。

[0027] 当使用膜用于其他目的时,例如,作为在样本载体中的载体膜或者作为在环境室(environmental cell)中的气密膜时,所述箔可以具有由例如箔的强度规定的其他优选的厚度。

[0028] 可以在低于 500 K 的,更具体地在室温处的环境中,允许独立式薄膜冷却。

[0029] 据信为获得 NCG,应该将所述箔淬火到足够低的温度。实验示出在室温或者甚至 500 K 的环境中允许箔冷却足够再产生地产生 NCG 箔。

[0030] 优选地,在少于 1 ms 内,更具体地在少于 0.25 ms 内,允许箔冷却到在 1000 K 之下的温度。

[0031] 在其中冷却薄膜的时间可能具有重要性:迅速冷却将阻止大的晶畴的生长。计算示出,针对从 2500 K 冷却到 1250 K,薄膜的冷却大约是 0.1 ms,针对从 2500 K 冷却到 1000 K,薄膜的冷却大约是 0.2 ms,以及针对从 2500 K 冷却到 500 K,薄膜的冷却大约是 1.5 ms。这是假设膜足够厚,以对热辐射不透明。因为此处情况不是这样,所以预期这些冷却时间是“最坏情况”的数字。

[0032] 可以由 TEM 网格,更具体地可以由包括金属或者硅的 TEM 网格支撑独立式薄膜。

[0033] 以具有在电子显微镜领域中标准化大小的网格支撑薄膜使得与定位杆等等容易对接。

[0034] 该方法可以包括以下的附加步骤:在膜中形成一个或者多个孔,用于传递未衍射电子束,作为其结果,形成用于透射电子显微镜(TEM)的相位片或者相位掩模。

[0035] 因此,形成了用于在 TEM 中使用的相位片或者相位掩模,用于传递未衍射或者衍射的电子束的一个或多个孔。可以通过聚焦离子束铣(milling),或者通过在膜上以烧蚀孔的这样的功率密度聚焦激光束,或者通过在存在诸如水蒸汽的腐蚀气体的情况下在膜上聚焦电子束,来形成一个或多个孔。

[0036] 在本发明的一个方面中,用于透射电子显微镜(TEM)的部件是包括纳米结晶石墨或者由纳米结晶石墨制成的部件。

[0037] 该部件可以是来自相位片、相位掩模和样本载体的组中选择的部件。

[0038] 由 NCG 形成的诸如相位片、相位掩模或者样本载体(包括 TEM 样本网格)的部件可以示出比另一材料的部件好的性能,因为其组合了碳的性质(例如,低 X 射线生成、低反向散射系数),没有微结晶石墨的缺点,并且没有非晶碳的缺点(“脚印”)。不存在脚印指示不存在局部电场,并且因此指示不存在由这些局部电场引起的象差和偏转(deflections)。

[0039] 应注意,使用该相位掩模来例如形成螺旋形电子束,其可以产生比利用常规 TEM 可能产生的显著地高的分辨率图像,使能具有诸如细菌和蛋白质的弱相位物体的增加的

信噪比的图像的捕获。关于相位掩模和螺旋形电子束(“涡流束”)的更多信息参见例如“Electron Vortex Beams with High Quanta of Orbital Angular Momentum”, B. J. McMorran et al., Science 331, 192(2011), p. 192-195。

[0040] 应注意,在纳米结晶碳中形成孔的能力导致该孔在孔的周围(边界)的接触电势中有很少差异或者没有差异,导致由所述边界引起很少偏转或者不引起偏转。

[0041] 透射电子显微镜可以包括由 NCG 组成或者由 NCG 制成的部件。

附图说明

[0042] 现在,使用图阐明本发明,其中,相同的参考编号是指相应的特征。

[0043] 为此:

图 1 示意地示出了透射电子显微镜的一部分;

图 2 示意地示出了 Zernike 相位片;

图 3 示意地示出了纳米结晶石墨的层;

图 4A 示出了非晶碳的薄膜的衍射图;

图 4B 示出了已处理的薄膜的衍射图;

图 5A 示出了具有“脚印”的非晶碳膜;以及

图 5B 示出了其中没有“脚印”的激光处理的膜。

具体实施方式

[0044] 图 1 示意地示出了透射电子显微镜的一部分。

[0045] 具有例如在 40 与 400 keV 之间的可选的能量的电子的平行束 102 沿着光轴 100 传播。电子束由电子源(未示出)形成,并且被聚光器光学器件(未示出)变成平行束。聚光器光学器件可以改变束的直径。然后,束照射在样本 104 上,其被定位单元 106 定位在物镜 108 中。由于电子的波动性,所以所述电子的一部分被样本散射在束 112A 和 112B 中。这些束以及未散射的电子的中心束聚焦在衍射平面 114 中。因此,在衍射平面中,样本的傅里叶表示是可用的。由衍射透镜 110 对衍射平面进行成像,在图像平面 116 中形成样本的放大的图像。

[0046] 图 2 示意地示出了 Zernike 相位片。

[0047] Zernike 相位片由具有小孔的材料的薄膜 200 组成。该孔的直径通常为 $1\ \mu\text{m}$ 或者更少,并且其材料通常是碳。电子的波长在穿过碳时比在穿过真空时短。因此,在穿过碳膜之后,电子束 112A 和 112B 与穿过孔的束 102 相比发生相移。当现在几乎不散射的电子束(接近该孔的束 112A 和 112B)被使得在图像平面 116 中干扰未散射电子束 102 时,对比度转移函数是高的,相对于当没有引入相移时将出现的情况:则对比度转移函数将是零,假设在系统中不存在光学象差。

[0048] 应注意,相位片定位在高精度的固定器上的衍射平面中。替代地,相位片不被放置在衍射平面中,而是在该平面的图像中,优选地在放大的图像中,由此使得更容易定位相位片。

[0049] 图 3 示意地示出了纳米结晶石墨的层。

[0050] NCG 的晶格由碳原子的六边形构造,此处原子被表示为点。原子在一个平面上(石

墨具有堆叠在彼此顶部上的许多平面)。最重要的晶格常数是 $d_1=0.213\text{ nm}$ 和 $d_2=0.123\text{ nm}$ 。较小的 d_1 的距离导致在图 4A 和 4B 中示出的衍射图中的较小的圆 402, 而较小的 d_2 的距离导致在图 4A 和 4B 中示出的衍射图中的较大的圆 404。

[0051] 应注意, 由于在各种堆叠的层之间的间隔, 所以正常石墨碳也示出在 0.334 nm 处的实质上的峰/环。显然, 该 3D 分层在 NCG 中较不显著地呈现或者甚至完全不存在: 在图 3B 的衍射图中不存在相关联的环证明不存在碳膜在彼此顶部上的堆叠, 如在石墨中出现的那样。

[0052] 应注意, 在“Diamond-like amorphous carbon”, J. Robertson, Materials Science and Engineering R37, 129-281 (2002) [-5-] 中, 具体地在第 154 页处, 提及了 0.334 nm 的环涉及层间散射, 并且仅当在石墨结构中存在清楚的层序(layer ordering)时, 才看到其。应注意, Roberson 使用结构因数 $S(k)=(2\pi)/d$, 并且因此, $1.9/\text{埃}(19/\text{nm})$ 对应于 $3.3\text{ 埃}(0.33\text{ nm})$ 。由此可以理解, 不存在该环意味着不存在这样的次序。

[0053] 图 4A 示出了非晶薄膜的衍射图。存在大的中心斑 400, 表示未散射的和轻微散射的电子。漫射环 402 表示具有大约 0.22 nm 的相互距离的在结构处散射的电子。没有清晰地限定环 402, 指示在这些结构的相互距离上存在相对大的变化, 如针对非晶材料可以预期的那样: 不存在次序或者几乎不存在次序。所述环不示出具有较大密度的点或者弧形意味着不存在散射的转动偏爱(rotational preference), 非晶材料的另一特征。环 404 表示大约 0.122 nm 的较小的晶格距离 d_2 。物体 406 是拦截针(intercept needle) (的图像), 其阻碍中心束, 从而避免过度照明和/或者对图像传感器的损害。

[0054] 图 4B 示出了在处理之后的薄膜的衍射图。

[0055] 更好地限定了环。衍射图的仔细分析示出环对应于 $0.211\text{ nm}(100\%)$ 、 $0.122\text{ nm}(50\%)$ 、 $0.107\text{ nm}(7\%)$ 的晶格距离和在 0.081 、 0.071 和 0.062 nm 处的峰(全部小于 5%)。

[0056] 图 5A 示出了具有“脚印”的非晶碳膜。

[0057] 图 5A 示出了具有穿孔 502 的非晶碳膜 500。在该膜上, 已经照射电子束, 产生“脚印”504。这些“脚印”被认为由在碳膜中的电子结构中的(暂时)改变产生, 并且在大约 1 天内消失。

[0058] 图 5B 示出了激光处理的碳膜。

[0059] 在图 5B 中示出的膜在起源上与在图 5A 中示出的膜相同, 但是该膜被激光处理。没有“脚印”是可见的。然而, 热处理引入了某些机械变形。

[0060] 与非晶碳的图 4A 的衍射图比较, 所述环和中心斑被更好地限定。环 202 和 204 不示出任何粒度, 证明许多晶体被呈现以关于彼此随机的定位。实验示出, 这甚至是针对 100 nm 的束直径的情况, 甚至是针对像 100 nm 一样小的束直径的情况。

[0061] 进行了实验, 其中将具有 20 nm 的厚度的非晶碳膜放置在扫描电子显微镜的真空样本室中。首先在 TEM 中检查这样的箔, 并且因此记录在图 4A 中示出的衍射图。

[0062] 以具有 10 mW 的功率和 785 nm 的波长的激光束加热该箔, 以具有在 $25\text{ }\mu\text{m}$ 与 $100\text{ }\mu\text{m}$ 之间的直径的斑加热。在这些条件和膜厚度下, 估计所述箔吸收该功率的 10% , 产生在 0.78 MW/m^2 (斑直径为 $100\text{ }\mu\text{m}$) 与 12 MW/m^2 (斑直径为 $25\text{ }\mu\text{m}$) 之间的吸收的功率密度。在加热箔持续若干秒钟之后, 关闭激光束, 并且允许箔在样本室(样本室处于室温)中冷却到室温。此后, 在 TEM 中检查箔的状态, 并且记录图 4B 的衍射图。

[0063] 应注意,优选地,在加热之前清洁所述膜,因为没有被加热的膜是被污染的。具有在不同于非晶碳的另一结构中的碳的碳污染可以导致具有变化的厚度的膜,并且建议也将非非晶(non-amorphous)碳膜转换为非 NCG 碳膜。据信,聚焦的激光束也将使在膜表面上的移动污染物破裂,引起某种非晶碳(但是不是想要的类型)的大形成(build-up),并且也导致在厚度中的大的局部改变。加热到 250℃(加热固定器的温度)似乎是最优的。因此,优选地,通过在真空中预加热到大约 250℃的温度来执行加热。

[0064] 应注意,等离子清洁是可能的,但是其可以通过蚀刻容易地改变膜的厚度。这使得等离子清洁成为针对清洁的次优选选项,而是用于微调薄膜的厚度的候选。

[0065] 应注意,在实验期间,在没有损失正在发生的纳米结晶形成或者任何其他恶化的情况下,在稍微高于 500 K (250℃)的温度处使用 NCG 的相位片持续延长的时段。因此,据信,在 0.25 ms 之内从 2000K 到 2500K 到 1000K 的膜的冷却(淬火)是足够快的。这可以通过关闭加热激光并且允许膜在室温或者稍高(例如低于 500K)的环境中冷却来实现。

[0066] 引用的非专利文献

[-1-] “Phase Contrast Enhancement with Phase in Biological Electron Microscopy”, K. Nagayama et al., Microcopy Today, Vol. 18 No. 4(July 2010), pp. 10-13.

[-2-] Arizona Carbon Foil Co., Inc, Tucson, Arisona, USA 于 2007 年 8 月 14 日创建的因特网小册子, <http://www.emgrid.com.au/pdf/ACF-Metals-Products.pdf>, 更具体地,第一段,最具体地,第 1.1 段。

[-3-] 因特网销售小册子 <http://www.agarscientific.com/ultra-amooth-carbon-foils.html> 的页面, Agar Scientific, Stansted, Essex, CM24 8GF, United Kingdom.

[-4-] “Electron Vortex Beams with High Quanta of Orbital Angular Momentum”, B. J. McMorran et al., Science 331, 192(2011), pp. 192-195

[-5-] “Diamond-like amorphous carbon”, J. Robertson, Materials Science and Engineering R37, 129-281 (2002)

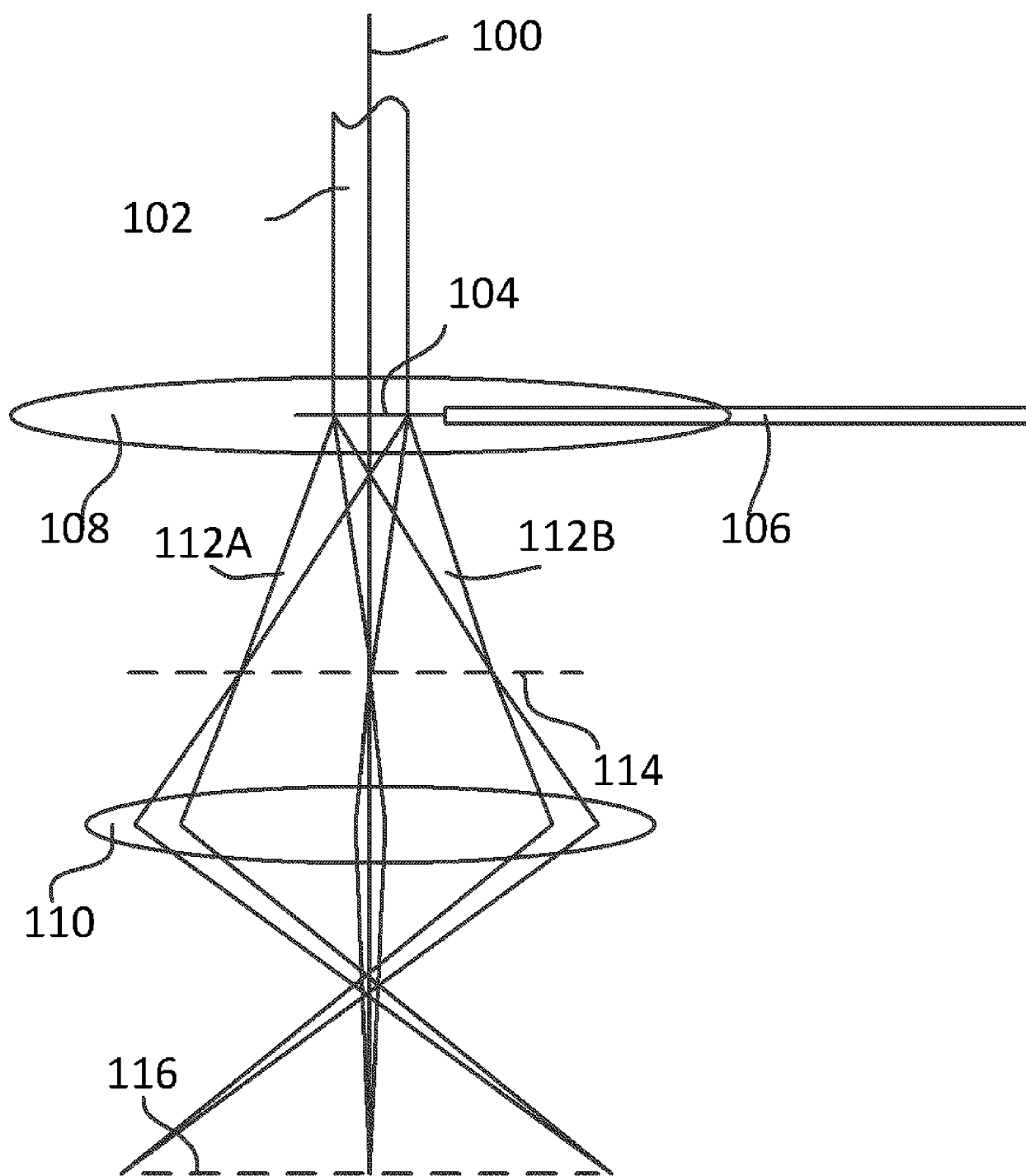


图 1

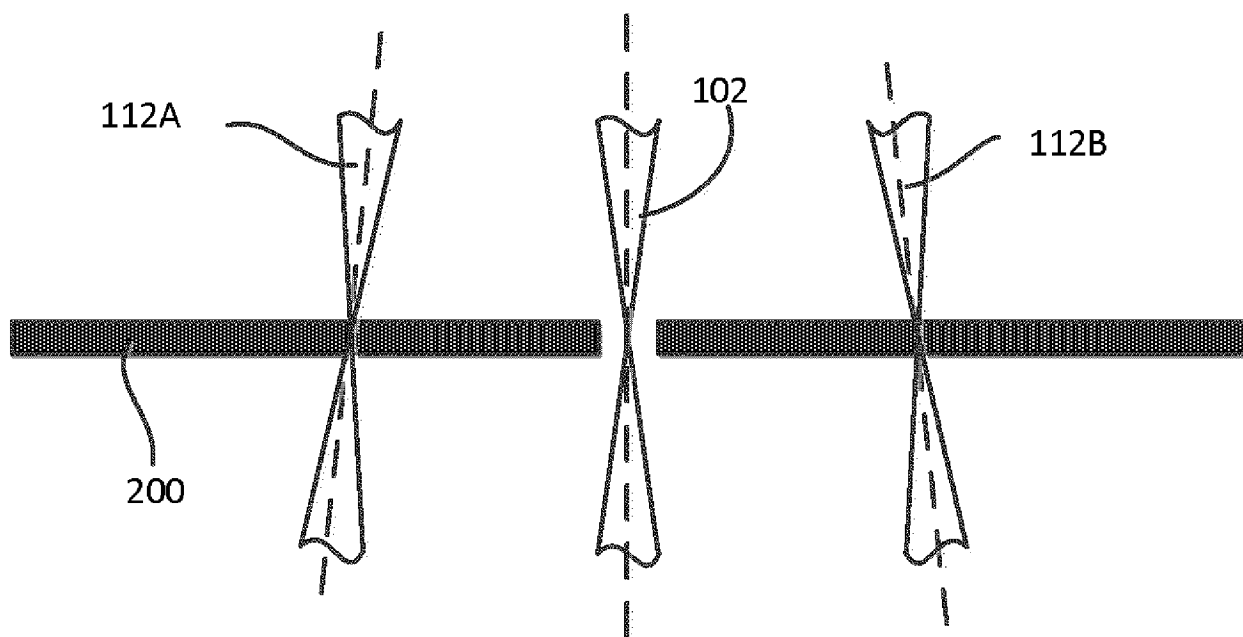


图 2

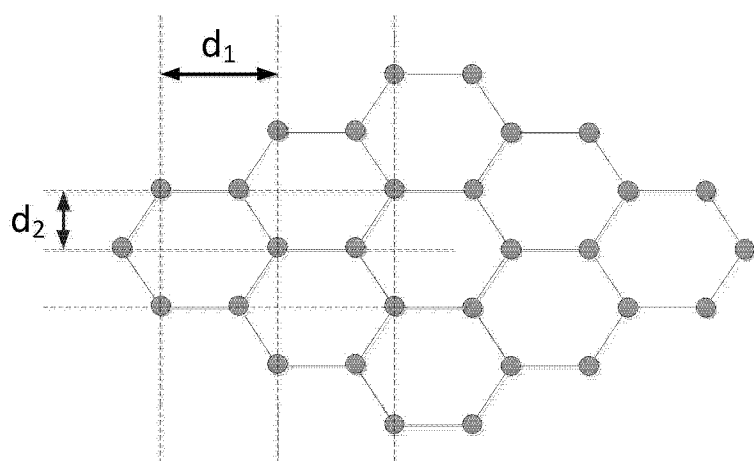


图 3

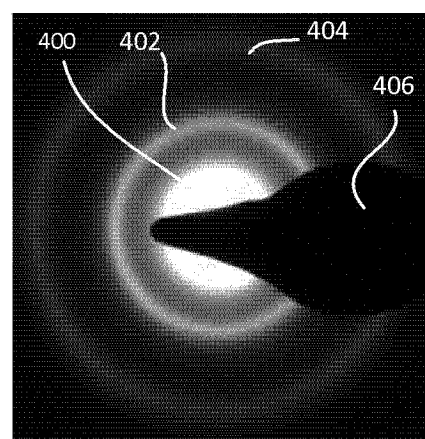


图 4A

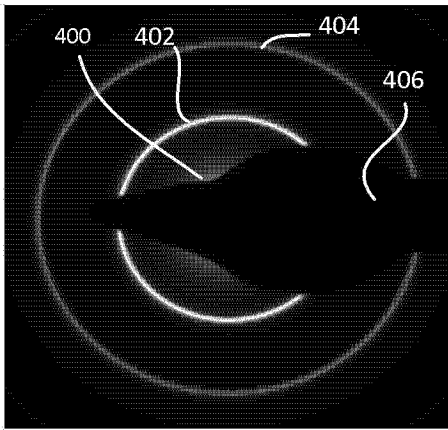


图 4B

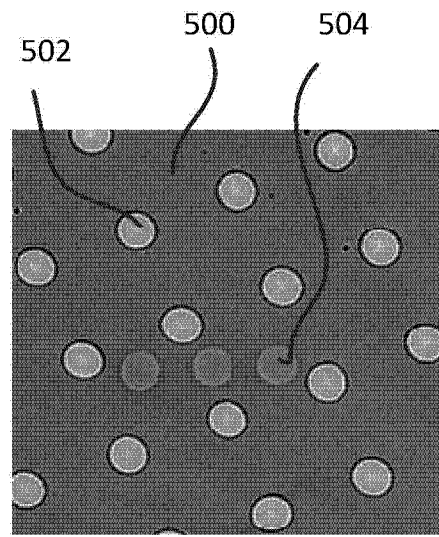


图 5A

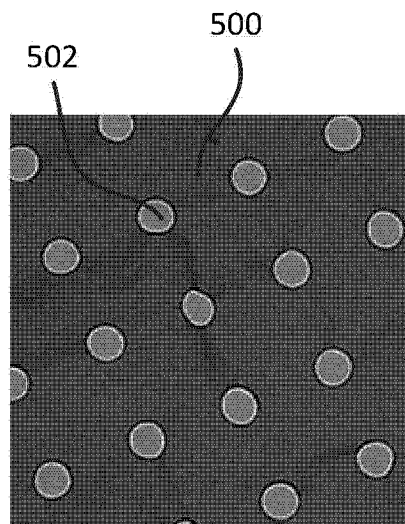


图 5B