

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 721 672**

21 Número de solicitud: 201830094

51 Int. Cl.:

C01G 17/00 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

C09D 11/00 (2014.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

02.02.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

02.08.2019

Fecha de concesión:

11.12.2019

45 Fecha de publicación de la concesión:

18.12.2019

73 Titular/es:

NANOINNOVA TECHNOLOGIES S.L. (50.0%)
Avda. de las Naciones 11, Nave 8
45200 Illescas (Toledo) ES y
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID (50.0%)

72 Inventor/es:

ZAMORA ABANADES, Félix Juan ;
GIBAJA PALACIOS, Carlos;
RODRÍGUEZ SAN MIGUEL, David;
GÓMEZ HERRERO, Julio ;
ARES GARCÍA, Pablo;
PALACIOS BURGOS, Juan José ;
FERRITO CRESPO, Rafael y
GOÑI URTIAGA, Asier

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

54 Título: **Cristal de germanio**

57 Resumen:

Cristal de germanio.

La presente invención proporciona cristales de {al}-germanio de morfología laminar donde dicho cristal comprende una o más nanoláminas de germanio apiladas entre sí, así como dos procedimientos de obtención de dichos cristales. La invención también proporciona el polvo que comprende los cristales de {al}-germanio de la invención, dispersiones que comprenden el cristal de {al}-germanio de la invención o el polvo de la invención, así como la tinta que comprende dichas dispersiones.

ES 2 721 672 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN

Cristal de germanio

CAMPO DE LA INVENCIÓN

- 5 La presente invención se encuadra dentro del campo de los cristales de germanio. En particular la presente invención se refiere a cristales de α -germanio de morfología laminar.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

10 En la actualidad, el empleo de materiales semiconductores de elementos del grupo 14 de la tabla periódica, como el silicio o el germanio, en dispositivos electrónicos ha provocado que el interés en torno a los materiales derivados de estos elementos crezca de manera exponencial. Estos materiales no sólo tienen aplicación en el campo de los transistores, sino que tanto el silicio como el germanio suponen el componente principal en las industrias fotovoltaica [A. Polman et al., Science, 2016, 15, vol 352, 6283, p.4424] y de fotodetectores
15 [Nam JH, Opt. Express.2015 Jun 15;23(12):15816-23, US 4725870 A]. Sin embargo, a pesar de su excelente rendimiento en los campos mencionados anteriormente, dada su naturaleza semiconductor y, en consecuencia, el band-gap que poseen, su eficiencia en aplicaciones optoelectrónicas se ve, en ocasiones, limitada.

20 Existen diversas tipologías morfológicas de silicio y germanio a la venta, aunque principalmente se comercializan en forma de materiales en volumen y formas nanocristalinas. Sin embargo, el potencial de estos materiales para aplicaciones de diversa índole ha producido un interés creciente en la búsqueda de nuevas morfologías nanoestructuradas como podrían ser los nanohilos, las nanopartículas o formas porosas de
25 los materiales [Vaughn II, Schaak, Chem. Soc. Reviews, 2013, 42(7), 2861-2879; McVey, 2017, ChemPlusChem., 82(1), 60-73; Zeng W., 2016, J. of Nanotech.]. De hecho, se espera que estas nuevas nanoestructuras tengan una aplicabilidad y eficiencia elevada en campos técnicos como de almacenamiento de energía, sensores, microelectrónica y fotónica [Usman, M. et al., Advanced Materials, 2017, 29(6); Liu, H., et al., Chem. Soc.
30 Reviews, 44(9), 2732-2743; Lemme, M. C., et al., Mrs Bulletin, 2014, 39(8), 711].

Sin embargo, los elementos más pesados del grupo 14 de la tabla periódica, como el Si, el Ge, o el Sn no forman enlaces π fuertes debido a su mayor radio atómico. Este hecho deriva en una mayor distancia de enlace entre átomos y obstaculiza el solapamiento

mediante enlace π de los orbitales p más próximos. Por lo tanto, las estructuras bidimensionales de Si o Ge con hibridación sp^2 análogas al grafeno no están favorecidas y, típicamente, se originan estructuras análogas al diamante mediante uniones a cuatro átomos vecinos con hibridación sp^3 , que resultan más estables.

5

Se conocen rutas para la preparación de nanopartículas y nanohilos de estos materiales [Vörös, M., et al, J. of Mater. Chem. A, 2014, 2(25), 9820-9827; Wang, L. et al, Dalton Transactions, 2016, 45(7), 2814-2817], sin embargo, la obtención de nuevas nanoestructuras que no sean las ya mencionadas pueden resultar de alto interés si producen nanomateriales con nuevas propiedades físicas. Además, el desarrollo de métodos de producción alternativos de nuevas formas nanoestructuradas de Si y Ge, son de alto interés debido a su posterior potencial aplicación en tecnologías concretas. Cabe hacer una mención especial a aquellos métodos de obtención que permitan producir estos nanomateriales a gran escala, ya que la mayoría de los procesos de síntesis conocidos se llevan a cabo a escala de laboratorio. Por lo tanto, se requieren rutas de síntesis escalables para poder comercializar e implementar en la industria estos productos a un coste asumible.

10

15

20

Por tanto, existe la necesidad en el estado de la técnica de nuevas nanoestructuras de germanio, así como el desarrollo de nuevos procedimientos de obtención de los mismos que puedan ser escalables a nivel industrial.

OBJETO DE LA INVENCION

25

30

La presente invención proporciona un nuevo cristal de germanio con estructura de tipo diamante (α -germanio) que presenta una morfología laminar. Los cristales de α -germanio que proporciona la presente invención no se han descrito hasta la fecha. En particular, el cristal de la invención a diferencia del óxido de germanio y del germaneno, presenta una estructura cristalina cúbica (sp^3). En este sentido, los cristales de α -germanio de la presente invención debido a su estructura presentan una mayor área superficial que las nanoestructuras de germanio conocidas, requiriendo una menor cantidad de material para su aplicación. Además, a diferencia de los cristales de germaneno, el cristal α -germanio desarrollado presenta una elevada estabilidad debido a su estructura cristalina de tipo diamante. Asimismo, los cristales de germaneno son habitualmente producidos por crecimiento epitaxial sobre un soporte, mientras que los cristales de α -germanio proporcionados en la presente invención no requieren la presencia de un soporte.

35

Así, un aspecto de la invención se refiere a un cristal de α -germanio con morfología laminar, donde dicho cristal comprende una o más nanoláminas de α -germanio apiladas entre sí, y donde dicho cristal presenta un espesor comprendido entre 0,56 y 100 nm y unas dimensiones laterales comprendidas entre 0,1 μm x 0,1 μm y 10 μm x 10 μm .

5

Otro aspecto de la invención se refiere al procedimiento de preparación del cristal de α -germanio de la invención que comprende la molienda de α -germanio policristalino a una velocidad de rotación comprendida entre 1000 y 3000 rpm en presencia de al menos un alcohol, donde dicho alcohol es de cadena lineal, ramificada o cíclica, y presenta un número de carbonos comprendido entre 3 y 5 átomos; o en presencia de una mezcla que comprende al menos un alcohol y agua, donde dicho alcohol de la mezcla es de cadena lineal, ramificada o cíclica, y presenta un número de carbonos comprendido entre 3 y 5 átomos y donde el contenido de dicho alcohol en dicha mezcla está comprendido entre 60 % y 99 % en volumen.

15

Otro aspecto de la invención se refiere al procedimiento de preparación del cristal de α -germanio que comprende:

- a) preparar una dispersión de α -germanio policristalino en al menos un alcohol, donde dicho alcohol es de cadena lineal, ramificada o cíclica, y presenta un número de carbonos comprendido entre 3 y 5 átomos; o en una mezcla que comprende al menos un alcohol y agua, donde dicho alcohol de la mezcla es de cadena lineal, ramificada o cíclica, y presenta un número de carbonos comprendido entre 3 y 5 átomos y donde el contenido de dicho alcohol en dicha mezcla está comprendido entre 60% y 99% en volumen,
- b) sonicación y centrifugación de la dispersión obtenida en a), donde la velocidad de centrifugación está comprendida entre 500 rpm y 3000 rpm,
- c) separación del sobrenadante para obtener el cristal de α -germanio de la invención.

30 La obtención de un nuevo cristal de α -germanio con morfología laminar a partir de α -germanio policristalino disponible en el mercado proporciona un amplio abanico de posibilidades en sus propiedades y aplicaciones. Por un lado, el espesor nanométrico de las láminas de α -germanio puede ser controlado, pudiendo adecuar las propiedades del material (tales como el band-gap) a la aplicación del mismo. Por otro lado, teniendo en cuenta la escasez de germanio en la corteza terrestre, la producción sencilla y directa de

35

nanoestructuras de α -germanio de alta área superficial posibilita la máxima utilización del mismo, requiriéndose así una menor cantidad de material para su aplicación.

Otro aspecto de la invención se refiere al polvo que comprende el cristal de α -germanio de la invención. A diferencia de la nanoestructura de germaneno, que se produce por crecimiento epitaxial sobre un soporte determinado, el cristal de α -germanio de la invención se obtiene en forma de polvo, y por tanto, no requiere la presencia de un soporte. En este sentido, otro aspecto de la presente invención se refiere a un dispositivo electrónico que comprende el cristal de α -germanio de la invención o el polvo que comprende el cristal de α -germanio de la invención.

Además, debido a sus propiedades de humectación, el polvo de α -germanio de la invención, puede ser dispersado en disolventes orgánicos, agua, o una mezcla de ambos. Así otro aspecto de la invención se refiere a la dispersión que comprende el polvo de la invención dispersado en agua, disolventes orgánicos o en una mezcla de agua y disolventes orgánicos. También otro aspecto de la invención se refiere a una tinta que comprende dicha dispersión. La buena capacidad de humectación y secado del cristal la invención, le dota de numerosas aplicaciones, como por ejemplo la impresión en forma de tinta, la deposición mediante sprayado, o mediante spin-coating. Así, un aspecto adicional de la invención se refiere al procedimiento de aplicación de la dispersión de la invención o de la tinta de la invención que comprende la aplicación de la dispersión o de la tinta mediante screen-printing, drop-casting, pulverización por spray o spin coating.

FIGURAS

La FIGURA 1 muestra el difractograma de polvo del cristal de α -germanio de la invención.

La FIGURA 2 muestra: a) Imagen obtenida por TEM de una nanolámina del cristal de α -germanio de la invención, y b) detalle de la nanolámina en a) y patrón de difracción de electrones de la nanolámina (imagen insertada).

La FIGURA 3 muestra: a) el espectro FTIR y b) el espectro de Raman del cristal de la invención.

La FIGURA 4 muestra: a) Imagen obtenida por SEM de los cristales de la invención; b) histograma de áreas de los cristales observados en a); y c) caracterización por DLS de las dispersiones generadas a partir del material obtenido.

La FIGURA 5 muestra: a y c) Imágenes topográficas obtenidas mediante AFM de un cristal de la invención; b y d) perfiles de altura del cristal de la invención de las figuras 5 a) y c) respectivamente.

La FIGURA 6 muestra la variación del band-gap con el número de nanoláminas del cristal de α -germanio de la invención utilizando la aproximación GGA y HSE.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un cristal de α -germanio con morfología laminar, donde dicho cristal comprende una o más nanoláminas de α -germanio apiladas entre sí, y donde
5 dicho cristal presenta un espesor comprendido entre 0,56 nm y 100 nm y unas dimensiones laterales comprendidas entre 0,1 μm x 0,1 μm y 10 μm x 10 μm .

El término "cristal" en el contexto de la presente invención se refiere a un material que presenta una estructura atómica donde los átomos están ordenados entre sí. En particular,
10 en el cristal de α -germanio de la invención los átomos están ordenados entre sí en una estructura cúbica de tipo diamante. De hecho, el término " α " en la expresión "cristal de α -germanio" se refiere a que los átomos de germanio en el cristal están ordenados en una estructura cúbica de tipo diamante. La estructura cúbica de tipo diamante está basada en una red cúbica centrada en las caras o fcc. En particular, la celda primitiva de la estructura
15 de tipo diamante consiste en dos redes fcc, una de ellas desplazada $\frac{1}{4}$ respecto la diagonal del cubo de la primera red. La característica principal de la estructura de tipo diamante es que cada átomo está enlazado con otros cuatro átomos vecinos (enlace tetraédrico).

La figura 1 muestra el difractograma de polvo medido en un cristal α -germanio de la
20 invención. El difractograma confirma que el cristal de germanio de la invención presenta estructura de tipo α , donde los átomos de germanio están ordenados formando una estructura de tipo diamante. El equipo utilizado para obtener el difractograma de la Figura 1 es un difractómetro X'Pert PRO Panalytical con geometría $2\theta/\theta$. Las condiciones de medida utilizadas fueron: 2θ inicial = 2° , 2θ final = 90° , paso 2θ = 0,04 y seg/paso = 2.

25 La figura 2 muestra la imagen TEM de una nanolámina del cristal de α -germanio de la invención. El equipo utilizado para obtener las imágenes de la Figura 2 es un JEOL JEM 2100 FX TEM, con un voltaje de aceleración de 200 kV. En particular, la figura 2b muestra un detalle de la nanolámina del cristal de la invención donde se pueden apreciar la
30 ordenación de los átomos de germanio. El patrón de difracción de electrones del cristal (imagen insertada en la fig. 2b) confirma la estructura cúbica de tipo α del cristal de α -germanio de la invención.

Las figuras 3a y 3b muestran el espectro infrarrojo (figura 3a) y el espectro de Raman (figura 3b) de un cristal de α -germanio de la invención. Las bandas de los espectros vibraciones IR y Raman coinciden con los descritos para un cristal de α -germanio, por tanto confirman la composición de germanio y la estructura cristalina del cristal de la invención. El espectro de infrarrojo de la Figura 3a fue obtenido con un espectrómetro PerkinElmer 100 en modo reflexión total atenuada (ATR), utilizando con un accesorio ATR PIKE Technologies MIRacle Single Reflection Horizontal Accessory. Los espectros de Raman fueron registrados en un equipo WITec / ALPHA 300AR sobre superficies de SiO_2 .

El cristal de α -germanio de la presente invención presenta morfología laminar o plana. En el contexto de la presente invención por "morfología laminar" se entiende que el cristal de la invención presenta una morfología plana o presenta forma de lámina. El término "lámina" se refiere a una morfología plana donde las dimensiones laterales de la lámina son superiores a la correspondiente al espesor de dicha lámina. La expresión "dimensiones laterales" se refiere a las longitudes correspondientes al largo y ancho del cristal. El cristal de α -germanio de la invención presenta dimensiones laterales comprendidas entre $0,1 \mu\text{m} \times 0,1 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, preferentemente las dimensiones laterales del cristal de α -germanio están comprendidas entre $0,1 \mu\text{m} \times 0,1 \mu\text{m}$ y $8 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$, preferentemente entre $0,1 \mu\text{m} \times 0,1 \mu\text{m}$ y $6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$. En una realización preferida, el cristal de α -germanio de la invención presenta dimensiones laterales comprendidas entre $0,1 \mu\text{m} \times 0,1 \mu\text{m}$ y $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, más preferentemente entre $0,2 \mu\text{m} \times 0,2 \mu\text{m}$ y $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$, más preferentemente entre $0,4 \mu\text{m} \times 0,4 \mu\text{m}$ y $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$, más preferentemente entre $0,6 \mu\text{m} \times 0,6 \mu\text{m}$ y $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$, más preferentemente $0,8 \mu\text{m} \times 0,8 \mu\text{m}$. La figura 4a muestra la imagen SEM de cristales α -germanio de la invención. El equipo de SEM utilizado para obtener las imágenes de la Figura 4a es un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo Philips XL 30 S-FEG. La figura permite apreciar la morfología laminar de los cristales. En la figura 4b se muestra el histograma del área de los cristales observados en la figura 4a. El histograma muestra que la mayoría de los cristales medidos presentan dimensiones laterales inferiores a $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$.

El cristal de α -germanio de la invención además presenta un espesor comprendido entre $0,56 \text{ nm}$ y 100 nm , preferentemente entre $0,65 \text{ nm}$ y 90 nm , preferentemente entre 1 y 85 nm , más preferentemente entre $1,5$ y 75 nm , más preferentemente entre $1,7$ y 60 nm , más preferentemente entre 2 y 50 nm . En una realización preferida el espesor del cristal está comprendido entre 2 y 20 nm . Para espesores superiores a 100 nm , los cristales de α -germanio pierden las propiedades de la morfología laminar y adquieren las propiedades del

material en volumen. Las figuras 5a y 5c muestran las imágenes topográficas de dos cristales de la invención, obtenidas con un microscopio de fuerzas atómicas (AFM). Las medidas de AFM permiten estimar el espesor del cristal medido, así como la topografía de la superficie de dicho cristal. Las figuras 5b y 5d muestran el perfil de alturas de los cristales de las figuras 5a y 5c respectivamente. El perfil de alturas de la figura 5b muestra escalones regulares de 5 nm en el cristal de α -germanio de la invención, donde cada escalón se asocia a varias nanoláminas del cristal de α -germanio de la invención apiladas entre sí. Asimismo, la figura 5d muestra el perfil de alturas de otro cristal de α -germanio de la invención.

10

Las medidas de AFM mostradas en la presente solicitud fueron realizadas en un equipo de AFM en el SEGAINVEX de la Universidad Autónoma de Madrid con una electrónica Cervantes Fullmode de la empresa Nanotec Electronica S.L. Todas las imágenes fueron obtenidas en modo contacto para evitar posibles artefactos en la medida de la altura de las nanoláminas. Los cantilevers empleados fueron OMCL-RC800PSA de la casa comercial Olympus con una constante de oscilación de 0.39 N/m y un radio de la punta en su extremo de 15-20 nm.

15

El cristal de α -germanio de la invención comprende una o más nanoláminas de α -germanio apiladas entre sí. En particular, el término “nanolámina de α -germanio” se refiere a la ordenación en forma de lámina de átomos de germanio que presentan estructura cristalina tipo fcc, donde dicha lámina presenta dimensiones laterales iguales o superiores a cientos de nanómetros y un espesor aproximado de 0,56 nm. En una realización particular el cristal de α -germanio de la presente invención comprende una nanolámina.

25

En otra realización particular el cristal de α -germanio de la presente invención comprende de 2 a 150 nanoláminas α -germanio apiladas entre sí, preferiblemente de 3 a 100 nanoláminas α -germanio apiladas entre sí, preferiblemente de 4 a 50 nanoláminas α -germanio apiladas entre sí, preferiblemente de 5 a 40 nanoláminas α -germanio apiladas entre sí, más preferiblemente de 6 a 30 nanoláminas α -germanio apiladas entre sí, más preferiblemente 10 nanoláminas α -germanio apiladas entre sí. El cristal de invención que comprende más de una nanolámina presenta dimensiones laterales iguales o superiores a cientos de nanómetros y un espesor inferior a 100 nm. El espesor del cristal de α -germanio de la invención varía en función del número de nanoláminas que comprende, así como en función del espesor concreto de cada nanolámina.

35

Los inventores han encontrado que sorprendentemente las propiedades electrónicas del cristal de α -germanio de la invención varían con el espesor del cristal. En este sentido, los inventores han desarrollado cálculos en el contexto de la Teoría del Funcional de Densidad (DFT) que han permitido predecir algunas de las propiedades electrónicas de los sistemas obtenidos experimentalmente. Dichos cálculos se han llevado a cabo con el paquete computacional Quantum Espresso [P. Giannozzi, et al., J. of Phys.: Condensed Matter, 21(39):395502 (19 pp), (2009)] que implementa DFT con la ayuda de pseudopotenciales y ondas planas como base. De forma genérica se ha utilizado la aproximación de gradiente generalizado (GGA-PBE) [J. P. Perdew et al., Phys. Rev. Lett., 77, 3865-3868 (1996)] para describir el potencial de intercambio-correlación. La interacción electrón-ion viene descrita por los pseudopotenciales de Troullier-Martins [N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993-2006, (1991)]. La energías de corte se fijaron a 25 Ry y 150 Ry para las ondas planas y densidad de carga, respectivamente, y se utilizó un esquema de Monkhorst-Pack [H. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B, 13, 5188 (1976)] con una malla de $12 \times 12 \times 1$ puntos-k para la integración en la zona de Brillouin (BZ). La figura 6 muestra la variación del gap de volumen en función del número de nanoláminas del cristal de la invención. Es conocido que el tamaño del gap se subestima con el uso del funcional GGA-PBE, y por ello también se muestra el gap obtenido con el funcional HSE (screened hybrid functional proposed by Heyd, Scuseria, and Ernzerhof [J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003); J. Chem. Phys. 124, 219906(E) (2006)]) que mejora cuantitativamente los resultados en este sentido. La figura muestra una fuerte dependencia del gap con el número de nanoláminas (1L-4L), acercándose progresivamente al gap de volumen del germanio (0.67 eV a 300 K) (en el caso del funcional HSE). Dicha dependencia se puede entender fácilmente como resultado del confinamiento cuántico en la dirección (110) de los estados electrónicos en torno al punto Gamma. Además, mediante estos ensayos se ha determinado que el espesor óptimo del cristal de α -germanio de la invención está comprendido entre 0,56 y 100 nm. Asimismo, dependiendo de la aplicación final del cristal de la invención y de las propiedades electrónicas requeridas, el espesor particular del cristal de α -germanio variará en el rango mencionado.

El término “gap”, “band gap” o “banda prohibida” se refiere a la mínima energía necesaria para excitar un electrón de un sólido desde su estado ligado a un estado libre que le permita participar en la conducción. Asimismo, el término “gap”, “band gap” o “banda prohibida” se refiere a la diferencia de energía entre el nivel más alto de la banda de valencia y el nivel

más bajo de la de banda de conducción de un sólido. En particular, la conductividad de un sólido depende de la anchura de su gap.

El cristal de α -germanio de la presente invención puede presentar forma de polvo. Así, en un aspecto la invención se refiere al polvo que comprende el cristal de α -germanio de la invención. Los cristales de α -germanio contenidos en el polvo tienen unas dimensiones laterales comprendidas entre $0,1 \mu\text{m} \times 0,1 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ y espesores comprendidos entre $0,56$ y 100 nm .

El cristal de α -germanio de la invención, así como el polvo de α -germanio de la invención pueden ser incorporados en un dispositivo electrónico para su aplicación. Así, un aspecto particular de la invención se refiere al dispositivo electrónico que comprende el cristal de α -germanio de la invención o el polvo de la invención. En una realización particular el dispositivo que comprende el cristal de α -germanio de la invención o el polvo de la invención es un dispositivo optoelectrónico. En particular, la energía del band gap del procedimiento de la invención permite que la luz sea absorbida fácilmente. Ejemplos de dispositivos optoelectrónicos que pueden comprender el cristal de α -germanio de la invención o el polvo de la invención incluyen sensores/nanosensores ópticos y/o componentes para células fotovoltaicas.

El cristal de α -germanio de la invención o bien el polvo que comprende el cristal de α -germanio de la invención pueden ser dispersados en disolventes orgánicos, agua, o una mezcla de ambos, para formar dispersiones estables. Así un aspecto de la invención se refiere a la dispersión que comprende el cristal de α -germanio de la invención o bien el polvo que comprende el cristal de α -germanio de la invención dispersado en agua, disolventes orgánicos o en una mezcla de agua y disolventes orgánicos. Ejemplos de disolventes orgánicos en los que el cristal de α -germanio de la invención o bien el polvo que comprende el cristal de α -germanio de la invención pueden ser dispersados incluyen etanol, 2-propanol y mezclas de estos en distintas proporciones con agua, así como otros disolventes puros como tetrahidrofurano (THF) o N-metil-2-pirrolidona (NMP). Preferiblemente, el cristal de α -germanio de la invención o bien el polvo que comprende el cristal de α -germanio se dispersa en disolventes orgánicos, agua, o una mezcla de ambos aplicando ultrasonidos en tiempos cortos de exposición para evitar deteriorar el cristal. El valor máximo de potencia de ultrasonidos que se ha aplicado para evitar que los cristales no sufran oxidación es 380 W , y el tiempo máximo aplicando esta potencia de ultrasonidos antes de que el cristal sufra deterioro es de 40 minutos.

Otro aspecto de la invención se refiere a la tinta que comprende la dispersión de la invención.

5 En el contexto de la presente invención el término "tinta" se refiere un líquido que contiene varios pigmentos o colorantes utilizados para colorear una superficie. La tinta de la presente invención que comprende una dispersión de cristales de α -germanio de la invención, confiere las propiedades electrónicas características de los cristales de α -germanio de la invención sobre la superficie sobre la que se aplica la tinta. Asimismo, la tinta de la invención puede contener otros aditivos habituales en tintas como por ejemplo
10 plastificantes, ceras, tensioactivos, antiespumantes, antimicrobianos, promotores de la adherencia, antioxidantes y catalizadores. Además, el método de impresión utilizado, así como las propiedades demandadas en el producto impreso determinarán la composición final de la tinta de la invención.

15 La buena capacidad de humectación y secado del cristal o del polvo de la invención permite su aplicación mediante screen-printing, drop-casting, pulverización por spray, o spin-coating. Así, otro aspecto de la invención se refiere al procedimiento de aplicación de la dispersión de la invención o de la tinta de la invención que comprende la aplicación de la dispersión o de la tinta mediante screen-printing, drop-casting, pulverización por spray o spin coating.

20

Procedimientos de preparación del cristal

Procedimiento de molienda

25 La presente invención también se refiere al procedimiento de preparación del cristal de α -germanio de la invención que comprende la molienda de α -germanio policristalino a una velocidad de rotación comprendida entre 1000 y 3000 rpm, en presencia de al menos un alcohol, donde dicho alcohol es de cadena lineal, ramificada o cíclica, y presenta un número de carbonos comprendido entre 3 y 5 átomos; o en presencia de una mezcla que
30 comprende al menos un alcohol y agua, donde dicho alcohol de la mezcla es de cadena lineal, ramificada o cíclica, y presenta un número de carbonos comprendido entre 3 y 5 átomos y donde el contenido de dicho alcohol en dicha mezcla está comprendido entre 60 % y 99 % en volumen.

35 El procedimiento de preparación del cristal de α -germanio de la invención, comprende la molienda de α -germanio policristalino. En el contexto de la presente invención la expresión

“ α -germanio policristalino” se refiere a una pluralidad de cristales de α -germanio, donde dichos cristales pueden presentar distinta orientación cristalográfica. El α -germanio policristalino de partida en el procedimiento de la invención pueden por ejemplo presentar forma de polvo, gránulos, perlas o de chips. Preferentemente, el α -germanio policristalino que se muele de acuerdo al procedimiento de la invención presentan una pureza superior al 99 %. El α -germanio policristalino adecuado en el procedimiento de la invención se encuentra disponibles en el mercado. Por ejemplo, α -germanio policristalino adecuado en el procedimiento de molienda de la presente invención puede ser adquiridos en las casas comerciales Smart-Elements o Aldrich Co.

10

En el procedimiento de molienda de la invención α -germanio policristalino se muele en presencia de al menos un alcohol o bien en presencia de una mezcla que comprende al menos un alcohol y agua. Sorprendentemente, los inventores han encontrado que los cristales de α -germanio con morfología laminar de la invención solo se producen cuando la molienda de α -germanio policristalinos se realiza a una velocidad de rotación comprendida entre 1000 y 3000 rpm y en presencia de al menos un alcohol, donde dicho alcohol es de cadena lineal, ramificada o cíclica, y presenta un número de carbonos comprendido entre 3 y 5 átomos o bien en presencia de una mezcla que comprende al menos un alcohol y agua, donde dicho alcohol es de cadena lineal, ramificada o cíclica, y presenta un número de carbonos comprendido entre 3 y 5 átomos, y donde el contenido de dicho alcohol en dicha mezcla está comprendido entre 60 % y 99 % en volumen. Los inventores han observado que cuando la molienda se realiza en presencia de otros alcoholes distintos a los definidos, el α -germanio policristalino se oxida formando GeO_2 . Así, en una realización particular el procedimiento de la invención se realiza en presencia de un alcohol, donde dicho alcohol es de cadena lineal, ramificada o cíclica y presenta un número de carbonos comprendido entre 3 y 5 átomos. En otra realización particular el procedimiento de la invención se realiza en presencia de una mezcla que comprende al menos un alcohol y agua, donde dicho alcohol es de cadena lineal, ramificada o cíclica, y presenta un número de carbonos comprendido entre 3 y 5 átomos, y donde el contenido de dicho alcohol en dicha mezcla está comprendido entre 60 % y 99 % en volumen. En una realización preferida el alcohol del procedimiento de la invención se selecciona de alcohol isopropílico o 2-propanol, n-butanol, n-pentanol y mezclas de los mismos. Así el procedimiento de molienda de la invención puede realizarse en presencia de al menos uno de dichos alcoholes, o en presencia de una mezcla que comprende al menos uno de dichos alcoholes y agua. En una realización más preferida, el alcohol del procedimiento de la invención es alcohol isopropílico o 2-propanol.

35

Cuando la molienda tiene lugar en una mezcla de agua y alcohol, el contenido de alcohol en dicha mezcla está comprendido entre 60 % y 99 % en volumen, preferentemente entre 65 y 95% en volumen, más preferentemente entre 70% y 90% en volumen, más preferentemente entre 75% y 85% en volumen, incluso más preferentemente en una mezcla donde el contenido de alcohol en dicha mezcla es del 80% en volumen. Incluso más preferentemente, la molienda tiene lugar en una mezcla de agua y alcohol, donde dicho alcohol es alcohol isopropílico o 2-propanol y el contenido de dicho alcohol en la mezcla con agua es del 80% en volumen.

5

10

En una realización particular, el procedimiento de la invención comprende la molienda de α -germanio policristalino en un molino de bolas. Alternativamente otros procedimientos de molienda como el uso de morteros pueden ser utilizados.

15

En el procedimiento de la invención la velocidad de rotación durante el proceso de molienda está comprendida entre 1000 y 3000 rpm. En una realización particular, la molienda se realiza a una velocidad de molienda comprendida entre 1250 y 1750 rpm, más preferentemente la velocidad de molienda es de 1500 rpm. En una realización preferida la velocidad de molienda es de 3000 rpm. Asimismo el tiempo de molienda puede variar entre 10 min y 2 h., preferiblemente entre 20 min y 1h 40 min, más preferiblemente entre 30 min y 1h 20 min, más preferiblemente entre 40 min y 1h. En una realización más preferida la molienda se realiza a 3000 rpm durante 1 h.

20

25

El procedimiento de molienda de la invención además puede comprender una etapa de secado del cristal de α -germanio obtenido. Así, en una realización particular, el procedimiento descrito comprende además una etapa de secado a vacío del cristal de α -germanio obtenido. Preferentemente, el procedimiento descrito comprende además una etapa de secado a 100°C y a vacío.

30

Otros procedimientos de molienda han sido utilizados en el estado de la técnica para preparar cristales de germanio. Así por ejemplo, E. Gaffet [Mat. Sci. and Eng., A136 (1991) 161-169] divulga la molienda en un molino de bolas de cristales de germanio puro comercial en atmósfera de argón. Los polvos obtenidos por este procedimiento divulgado tienen morfología de partícula esférica y su estructura cristalina es microcristalina, nanocristalina o amorfa. Sin embargo, ninguno de los procedimientos de molienda conocidos permite obtener cristales de α -germanio con morfología en forma de lámina.

35

La invención también se refiere al cristal de α -germanio obtenible por el procedimiento de la invención que comprende la molienda de α -germanio policristalino a una velocidad de rotación comprendida entre 1000 y 3000 rpm, en presencia de al menos un alcohol, donde dicho alcohol es de cadena lineal, ramificada o cíclica, y presenta un número de carbonos comprendido entre 3 y 5 átomos; o en presencia de una mezcla que comprende al menos un alcohol y agua, donde dicho alcohol de la mezcla es de cadena lineal, ramificada o cíclica, y presenta un número de carbonos comprendido entre 3 y 5 átomos y donde el contenido de dicho alcohol en dicha mezcla está comprendido entre 60 % y 99 % en volumen.

10

Asimismo, la invención también se refiere al polvo que comprende el cristal de α -germanio obtenido por el procedimiento de la invención anteriormente descrito que comprende la molienda de α -germanio policristalino a una velocidad de rotación comprendida entre 1000 y 3000 rpm, en presencia de al menos un alcohol, donde dicho alcohol es de cadena lineal, ramificada o cíclica, y presenta un número de carbonos comprendido entre 3 y 5 átomos; o en presencia de una mezcla que comprende al menos un alcohol y agua, donde dicho alcohol de la mezcla es de cadena lineal, ramificada o cíclica, y presenta un número de carbonos comprendido entre 3 y 5 átomos y donde el contenido de dicho alcohol en dicha mezcla está comprendido entre 60 % y 99 % en volumen.

20

Por otra parte, los inventores han observado que el band gap de los cristales de α -germanio obtenidos por el procedimiento de molienda de la invención varía en función del espesor de cada cristal. En este sentido, los cristales de α -germanio obtenidos por el procedimiento de molienda de la invención pueden ser separados según su espesor por técnicas de centrifugación. Para ello, los cristales de α -germanio obtenidos por el procedimiento de molienda de la invención son dispersados en disolventes orgánicos, agua, o una mezcla de ambos, para formar dispersiones estables. Las dispersiones de los cristales de α -germanio son posteriormente sometidas a centrifugación para separar los cristales de α -germanio según su espesor.

30

Así, en una realización particular el procedimiento de molienda de la invención además comprende la dispersión del cristal de α -germanio obtenido en agua, disolventes orgánicos o en una mezcla de agua y disolventes orgánicos, y la centrifugación de dicha dispersión. Ejemplos de disolventes orgánicos en los que el cristal de α -germanio de la invención o bien el polvo que comprende el cristal de α -germanio de la invención pueden ser dispersados

35

incluyen etanol, 2-propanol y mezclas de estos en distintas proporciones con agua, así como otros disolventes puros como tetrahidrofurano (THF) o N-metil-2-pirrolidona (NMP).

Procedimiento de sonicación

5 La presente invención también proporciona otro procedimiento de preparación del cristal de α -germanio alternativo al procedimiento de molienda anteriormente descrito. Así otro aspecto de la invención se refiere al procedimiento de preparación del cristal de α -germanio de la invención que comprende:

- 10 a) preparar una dispersión de α -germanio policristalino en al menos un alcohol, donde dicho alcohol es de cadena lineal, ramificada o cíclica, y presenta un número de carbonos comprendido entre 3 y 5 átomos; o en una mezcla que comprende al menos un alcohol y agua, donde dicho alcohol de la mezcla es de cadena lineal, ramificada o cíclica, y presenta un número de carbonos comprendido entre 3 y 5 átomos y donde el contenido de dicho alcohol en dicha
15 mezcla está comprendido entre 60% y 99% en volumen,
- b) sonicación y centrifugación de la dispersión obtenida en a) donde la velocidad de centrifugación está comprendida entre 500 rpm y 3000 rpm, y
- c) separación del sobrenadante para obtener el cristal de α -germanio de la
20 invención.

En la etapa a) del procedimiento descrito se prepara una dispersión de α -germanio policristalino. Preferentemente, el α -germanio policristalino de partida presenta una pureza superior al 99 %. El α -germanio policristalino de la etapa a) del procedimiento de la invención puede por ejemplo presentar forma de polvo, gránulos, perlas o de chips. α -
25 germanio policristalino adecuado en el procedimiento de sonicación de la presente invención puede ser adquiridos en las casas comerciales Smart-Elements o Aldrich Co.

El α -germanio policristalino de partida es dispersado en al menos un alcohol, donde dicho alcohol es de cadena lineal, ramificada o cíclica, y presenta un número de carbonos
30 comprendido entre 3 y 5 átomos; o en una mezcla que comprende al menos un alcohol y agua, donde dicho alcohol de la mezcla es de cadena lineal, ramificada o cíclica, y presenta un número de carbonos comprendido entre 3 y 5 átomos y donde el contenido de dicho alcohol en dicha mezcla está comprendido entre 60% y 99% en volumen. Los procedimientos de dispersión de cristales en agua son bien conocidos en el estado de la
35 técnica.

En una realización preferida, en la etapa a) el α -germanio policristalino se dispersa en al menos un alcohol, o en una mezcla que comprende al menos un alcohol y agua, donde dicho alcohol se selecciona de alcohol isopropílico, 2-propanol, n-butanol, n-pentanol y mezclas de los mismos. Así, en la etapa a) el α -germanio policristalino se puede dispersar en al menos uno de dichos alcoholes, o en una mezcla que comprende al menos uno de dichos alcoholes y agua. En una realización preferida el α -germanio policristalino se dispersa en la etapa a) del proceso de sonicación en alcohol isopropílico o 2-propanol, o bien en una mezcla de cualquiera de dichos alcoholes en agua.

10 Cuando la dispersión se prepara en una mezcla de agua y alcohol, el contenido de alcohol en dicha mezcla está comprendido entre 60 % y 99 % en volumen, preferentemente entre 65 y 95% en volumen, más preferentemente entre 70% y 90% en volumen, más preferentemente entre 75% y 85% en volumen, incluso más preferentemente en una mezcla donde el contenido de alcohol en dicha mezcla es del 80% en volumen. Incluso más preferentemente, la dispersión se prepara en una mezcla de agua y alcohol, donde dicho alcohol es alcohol isopropílico o 2-propanol y el contenido de dicho alcohol en la mezcla con agua es del 80% en volumen.

En la etapa b) del procedimiento descrito, la dispersión de la etapa a) se sónica y centrifuga. La sonicación de la dispersión se realiza por aplicación de ultrasonidos a la dispersión preparada en la etapa a). En una realización particular, la dispersión se sónica a una potencia de 400 W o inferior. En una realización preferida, la dispersión se sónica con una punta de ultrasonidos a 400 W y 24 kHz durante 45 min. Los inventores han observado que a potencias de ultrasonidos superiores a 400 W los cristales de α -germanio comienzan a sufrir alteraciones en su morfología. Además, para una potencia máxima de ultrasonidos de 400 W el tiempo máximo de sonicación es aproximadamente de 45 min, para tiempos más largos los cristales de α -germanio se deterioran.

En la etapa b) del procedimiento de sonicación de la invención la dispersión sonicada es también sometida a centrifugación, donde la velocidad de centrifugación de la dispersión sonicada se encuentra comprendida entre 500 y 3000 rpm, preferiblemente entre 750 y 2500 rpm, más preferiblemente entre 1000 y 2000 rpm, más preferiblemente entre 1200 y 1500 rpm. Asimismo, el tiempo de centrifugación puede variar entre 1 min y 10 min, preferiblemente entre 2 min y 5 min. En una realización preferida la dispersión sonicada se centrifuga a 1000 rpm durante 3 min.

Los inventores han comprobado que las condiciones de sonicación y centrifugación utilizadas en el procedimiento de sonicación descrito determinan las dimensiones laterales y el espesor de los cristales de α -germanio obtenidos. Asimismo, los inventores han comprobado que el espesor de los cristales de α -germanio obtenidos por los procedimientos de la invención determina el band gap de dichos cristales, y por tanto sus propiedades electrónicas. Así, el procedimiento de sonicación de la invención permite obtener cristales de α -germanio con las propiedades electrónicas requeridas, variando las condiciones de sonicación y centrifugación del procedimiento de la invención. En general, a menores tiempos de sonicación las dimensiones de los cristales de α -germanio aumentan, por ejemplo, utilizando 10 minutos de sonicación manteniendo la potencia de 400 W, la frecuencia de 37 KHz y sin variar las condiciones de centrifugación, sólo se producen nanoláminas con espesores mayores de 10 nm.

En la etapa c) del procedimiento de la invención, el sobrenadante se separa para obtener el cristal de α -germanio con morfología laminar de la invención. En una realización preferida, el sobrenadante se separa de la dispersión por centrifugación, filtración o por decantación. En una realización preferida, el procedimiento descrito comprende además una etapa de secado del cristal de α -germanio obtenido. En una realización particular, el procedimiento descrito comprende además una etapa de secado a vacío del cristal de α -germanio obtenido. Preferentemente, el procedimiento descrito comprende una etapa de secado a 100°C y a vacío.

La invención también se refiere al cristal de α -germanio obtenible por el procedimiento de sonicación de la invención que comprende:

- a) preparar una dispersión de germanio policristalino en al menos un alcohol, donde dicho alcohol es de cadena lineal, ramificada o cíclica, y presenta un número de carbonos comprendido entre 3 y 5 átomos; o en una mezcla que comprende al menos un alcohol y agua, donde dicho alcohol de la mezcla es de cadena lineal, ramificada o cíclica, y presenta un número de carbonos comprendido entre 3 y 5 átomos y donde el contenido de dicho alcohol en dicha mezcla está comprendido entre 60% y 99% en volumen,
- b) sonicación y centrifugación de la dispersión obtenida en a) donde la velocidad de centrifugación está comprendida entre 500 rpm y 3000 rpm, y
- c) separación del sobrenadante para obtener el cristal de α -germanio de la invención.

35

Asimismo, la invención también se refiere al polvo que comprende el cristal de α -germanio obtenido por el procedimiento de sonicación de la invención anteriormente descrito.

5 EJEMPLOS:

Se describen dos procedimientos realizados para la obtención del cristal α -germanio laminar de la invención. En ambos casos se obtiene el mismo material objetivo, verificado por las técnicas de caracterización descritas a continuación. Es importante destacar que las condiciones de síntesis fueron determinantes a la hora de obtener el material deseado y no
 10 otras formas de germanio ya conocidas (óxido, etc.). La obtención de nanoestructuras de α -germanio laminar por distintos métodos verifica la capacidad de síntesis de este material.

1. Molienda en base húmeda:

Se colocan 200 mg de cristales de α -germanio policristalino comercial (Smart-Elements o
 15 Aldrich de una pureza del 99,999 %) en un reactor de bolas de acero, dejando libre dos tercios del volumen del mismo. Se le añade 1 ml de mezcla de agua con alcohol isopropílico (2-propanol/H₂O en proporción en volumen 4:1) y se muele en el reactor a 3000 rpm durante 60 min. El polvo de α -germanio obtenido tras la molienda se seca a vacío y 60 °C durante 12 h y se almacena en atmósfera de Ar para evitar su posible oxidación.

20

2. Ultrasonidos:

Se prepara una dispersión con una concentración de partida igual a 20 g/L de cristales de α -germanio policristalino comercial (Smart-Elements o Aldrich de una pureza del 99,999 %) en una mezcla de agua con alcohol isopropílico (2-propanol/H₂O en proporción en volumen
 25 4:1). La dispersión se sónica con una punta de ultrasonidos a 400 W y 24 kHz durante 45 min. La dispersión resultante se centrifuga a 1000 rpm durante 3 min y se rescata el sobrenadante.

La Tabla 1 recoge una serie de experimentos adicionales llevados a cabo con otros disolventes, o mezcla de ellos con agua:

30

DISOLVENTE	Producto
2-Propanol (100 %)	Nanoláminas α -Ge

2-Propanol/H ₂ O (80 %)	Nanoláminas α -Ge
2-Propanol /H ₂ O (60 %)	Mezcla cristales α -Ge + Nanoláminas α -Ge
n-Butanol	Mezcla Nanoláminas α -Ge + GeO ₂
n-Pentanol	Mezcla Nanoláminas α -Ge + GeO ₂
H ₂ O	GeO ₂
EtOH	GeO ₂
Tolueno	GeO ₂
Molino de bolas al aire	GeO ₂

REIVINDICACIONES

- 5 1. Cristal de α -germanio con morfología laminar, donde dicho cristal comprende una o más nanoláminas de α -germanio apiladas entre sí, y donde dicho cristal presenta un espesor comprendido entre 0,56 nm y 100 nm y unas dimensiones laterales comprendidas entre 0,1 μm x 0,1 μm y 10 μm x 10 μm .
- 10 2. Cristal de α -germanio según la reivindicación 1 que presenta dimensiones laterales comprendidas entre 0,1 μm x 0,1 μm y 5 μm x 5 μm .
3. Cristal de α -germanio según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde dicho cristal comprende de 2 a 150 nanoláminas de α -germanio apiladas entre sí.
- 15 4. Cristal de α -germanio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el espesor del cristal está comprendido entre 2 y 20 nm.
- 20 5. Procedimiento de preparación del cristal de α -germanio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que comprende la molienda de α -germanio policristalino a una velocidad de rotación comprendida entre 1000 y 3000 rpm, en presencia de al menos un alcohol, donde dicho alcohol es de cadena lineal, ramificada o cíclica, y presenta un número de carbonos comprendido entre 3 y 5 átomos; o en presencia de una mezcla que comprende al menos un alcohol y agua, donde dicho alcohol de la mezcla es de cadena lineal, ramificada o cíclica, y presenta un número de
25 carbonos comprendido entre 3 y 5 átomos y donde el contenido de dicho alcohol en dicha mezcla está comprendido entre 60 % y 99 % en volumen.
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 5, que además comprende la dispersión del cristal de α -germanio obtenido en agua, disolventes orgánicos o en una mezcla de agua y disolventes orgánicos, y la centrifugación de dicha dispersión.
7. Procedimiento de preparación del cristal de α -germanio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que comprende:
 - 35 a) preparar una dispersión de α -germanio policristalino en al menos un alcohol, donde dicho alcohol es de cadena lineal, ramificada o cíclica, y presenta un

- número de carbonos comprendido entre 3 y 5 átomos; o en una mezcla que comprende al menos un alcohol y agua, donde dicho alcohol de la mezcla es de cadena lineal, ramificada o cíclica, y presenta un número de carbonos comprendido entre 3 y 5 átomos y donde el contenido de dicho alcohol en dicha mezcla está comprendido entre 60% y 99% en volumen,
- 5
- b) sonicación y centrifugación de la dispersión obtenida en a), donde la velocidad de centrifugación está comprendida entre 500 rpm y 3000 rpm y
- c) separación del sobrenadante para obtener el cristal de α -germanio según se define en las reivindicaciones 1 a 4.
- 10
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7 que además comprende una etapa de secado a vacío del cristal de α -germanio obtenido.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, donde el alcohol se selecciona de alcohol isopropílico, 2-propanol, n-butanol, n-pentanol y mezclas de los mismos.
- 15
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, donde el contenido de alcohol en la mezcla de alcohol y agua es del 80% en volumen.
- 20
11. Polvo que comprende el cristal de α -germanio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
12. Dispositivo electrónico que comprende el cristal de α -germanio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o el polvo según la reivindicación 11.
- 25
13. Dispersión que comprende el cristal de α -germanio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o el polvo según la reivindicación 11 dispersado en agua, disolventes orgánicos o en una mezcla de agua y disolventes orgánicos.
- 30
14. Tinta que comprende la dispersión según la reivindicación 13.
15. Procedimiento de aplicación de la dispersión según la reivindicación 13 o de la tinta según la reivindicación 14 que comprende la aplicación de la dispersión o de la tinta mediante screen-printing, drop-casting, pulverización por spray o spin coating.
- 35

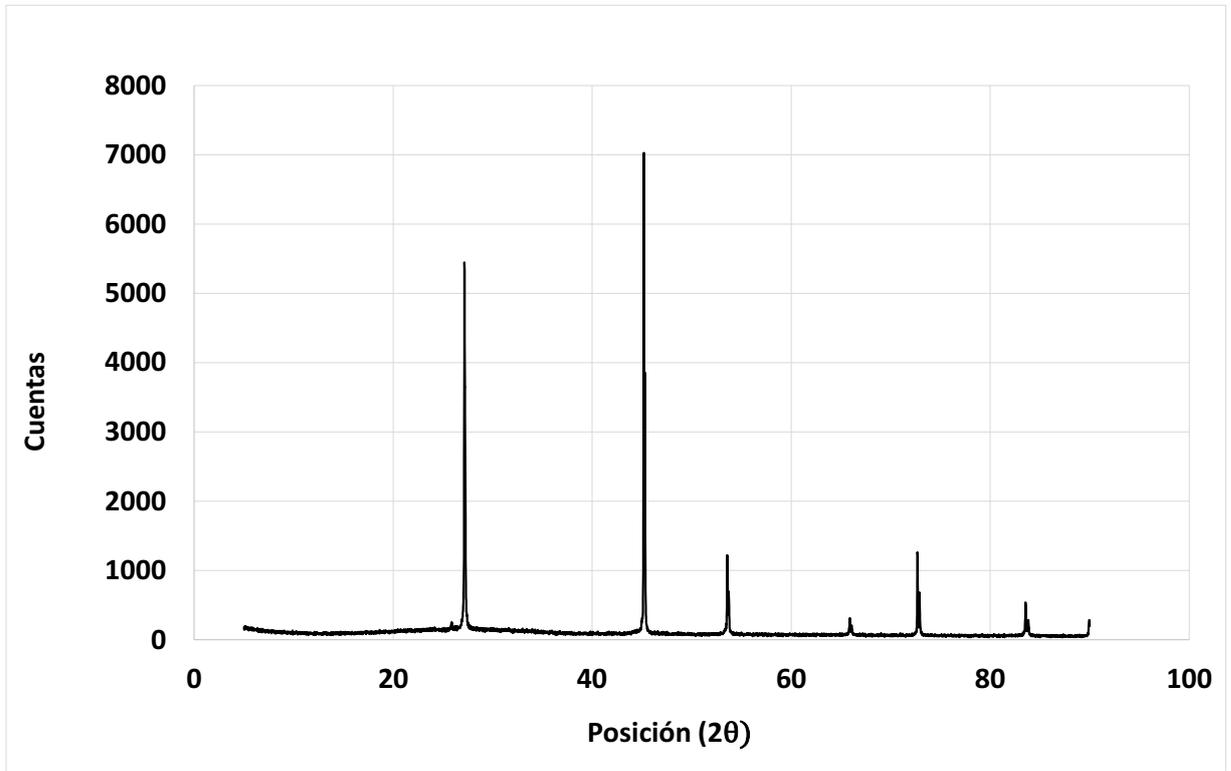


Figura 1

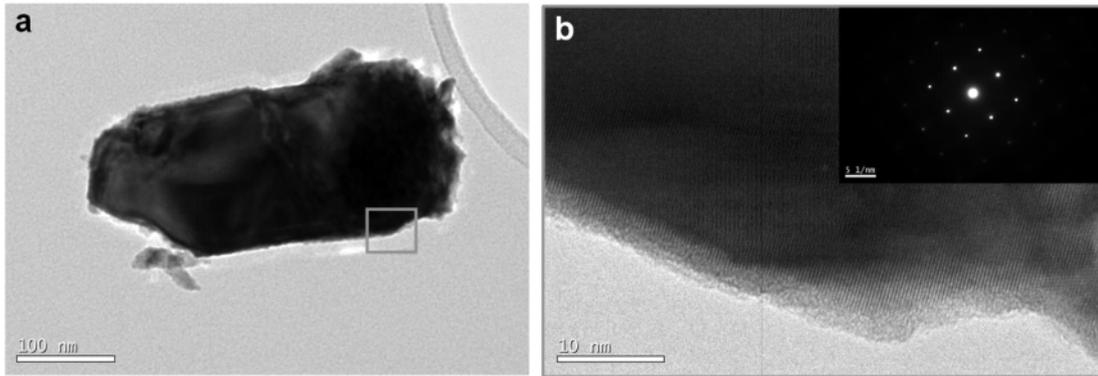


Figura 2

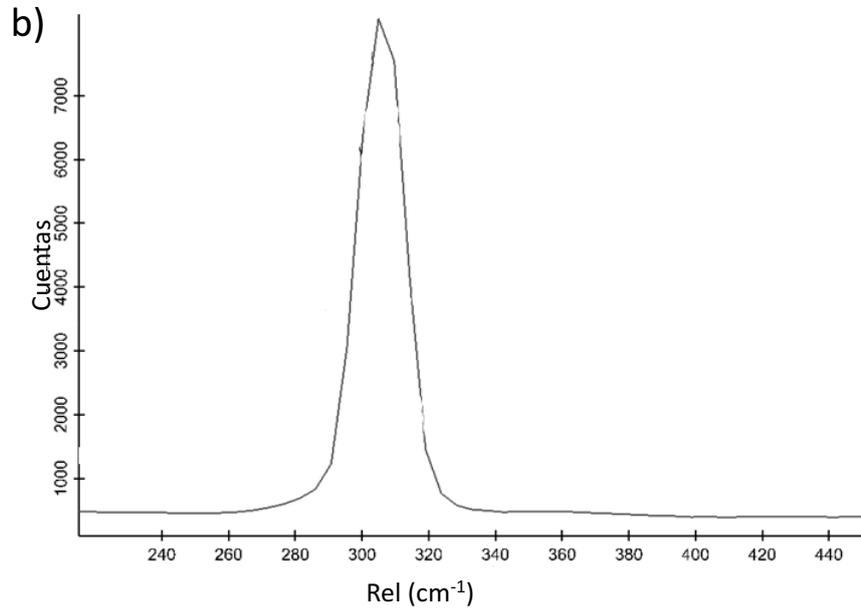
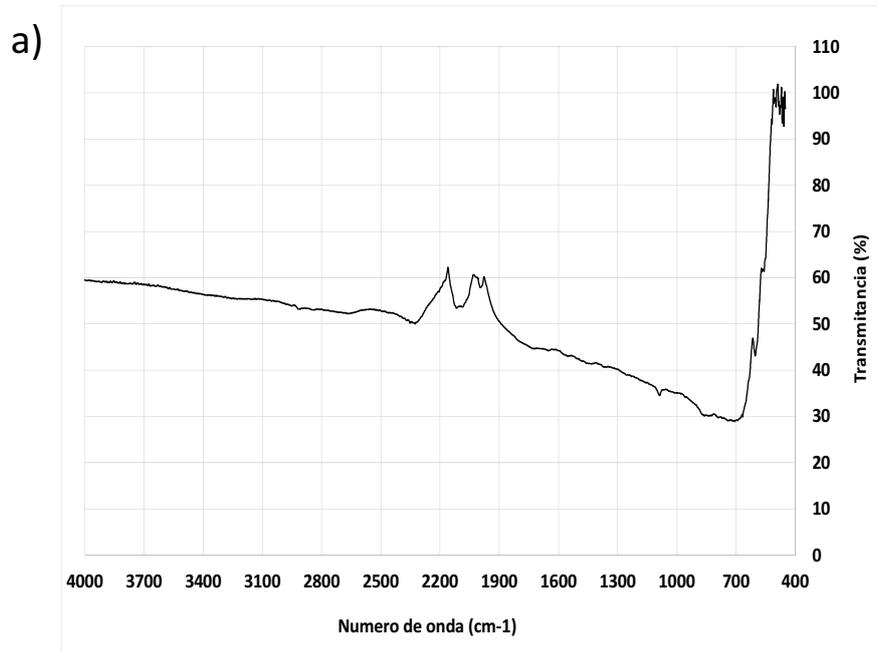


Figura 3

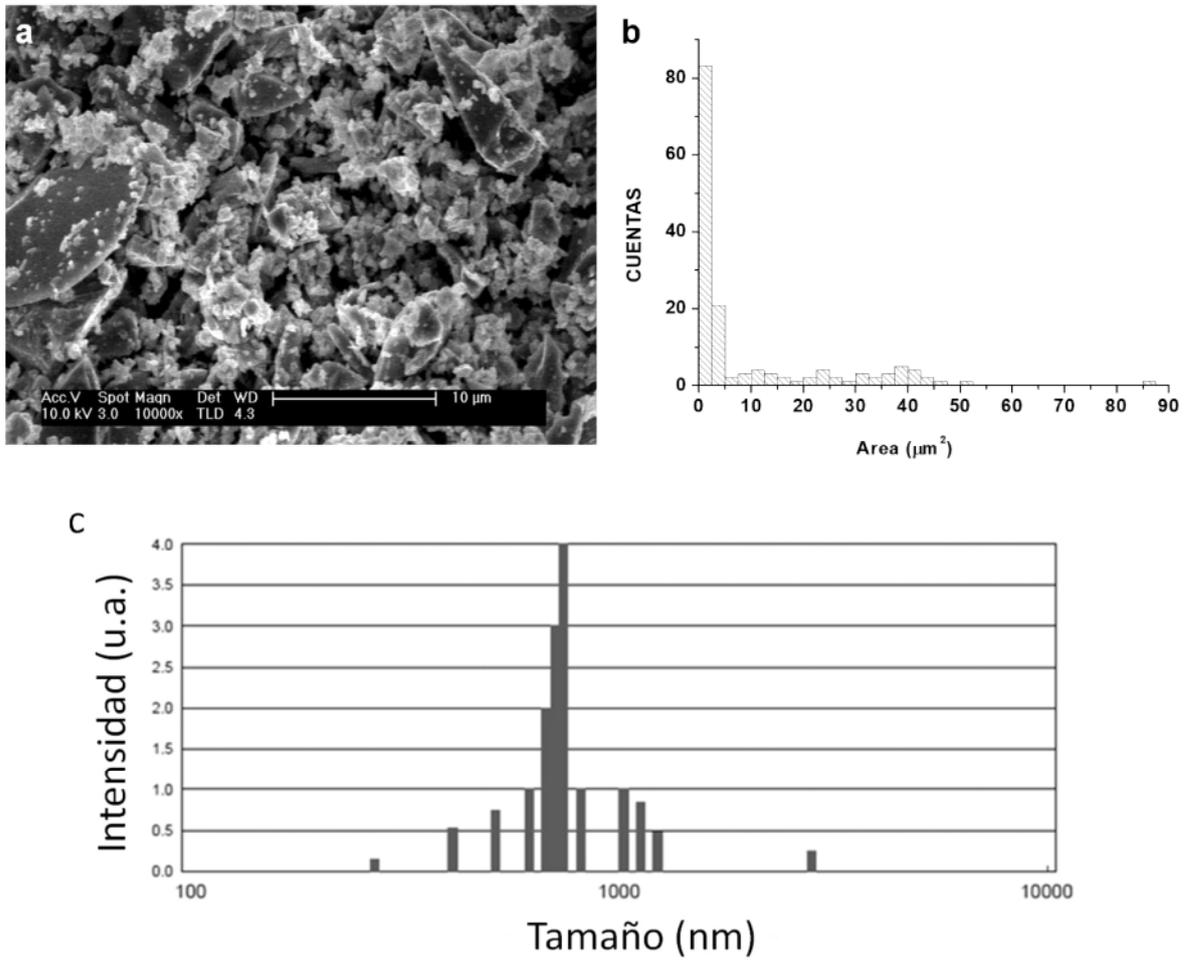


Figura 4

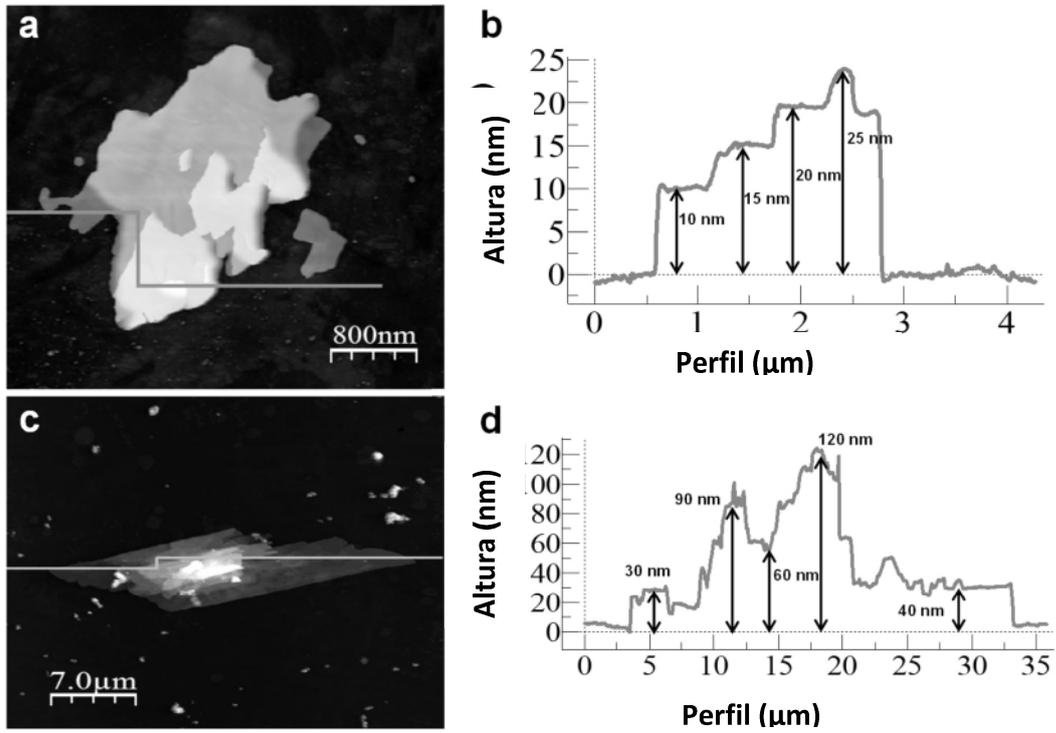


Figura 5

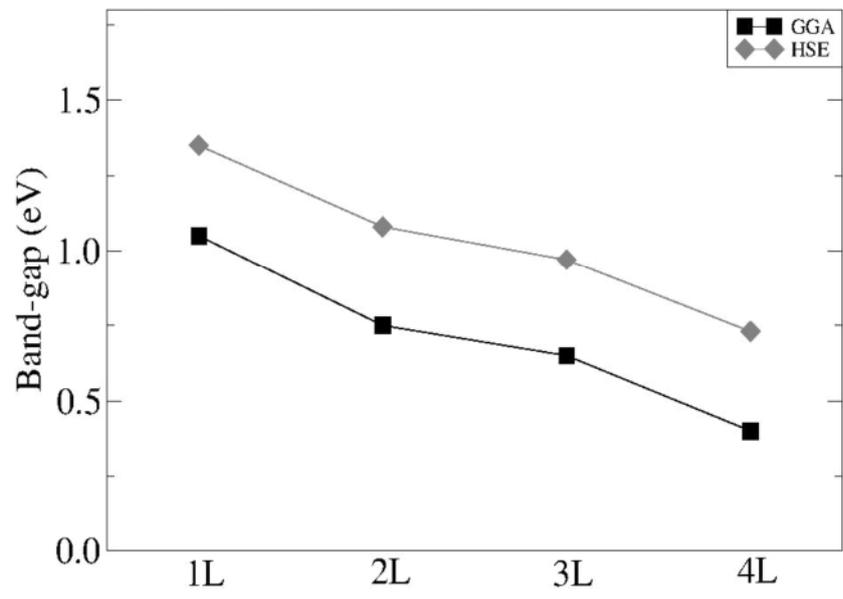


Figura 6