

CONSTRUCCIÓN Y AUTOMATIZACIÓN DE UN SISTEMA DE CRECIMIENTO PARA CAPAS DELGADAS FERROELÉCTRICAS.

CONSTRUCTION AND AUTOMATION OF A GROWTH SYSTEM FOR FERROELECTRIC THIN FILMS.

A. J. ADAY - CANTERO^a, Y. PÉREZ - MARTÍN^a, Y. GONZÁLEZ - ABREU^a, A. PELÁIZ - BARRANCO^{a†}

Grupo de Materiales Ferroicos, Facultad de Física, Universidad de La Habana. San Lázaro y L, Vedado. La Habana 10400, Cuba; pelai@fisica.uh.cu[†]

[†] autor para la correspondencia

Recibido 20/10/2024; Aceptado 1/12/2024

La fabricación de capas delgadas es fundamental para el desarrollo tecnológico considerando la continua miniaturización de los dispositivos que se desarrollan. Las capas delgadas ferroeléctricas reciben especial atención por presentar, entre otras, mejores propiedades de almacenamiento de energía y efecto electrocalórico, respecto a las cerámicas en masivo. Para su obtención se han desarrollado diversos métodos de crecimiento: físicos, químicos y físico-químicos. La técnica de inmersión o dip-coating es de las menos costosas, es de fácil implementación y uso, y permite controlar la microestructura de la capa depositada. En este trabajo se diseñó, construyó y automatizó un sistema de crecimiento por inmersión para la obtención de capas delgadas ferroeléctricas. También se preparó una solución precursora para las capas mediante el método sol-gel. Posteriormente, se llevó a cabo el crecimiento de las capas y se analizó la muestra obtenida mediante SEM, proporcionando información detallada sobre su morfología.

The fabrication of thin films is fundamental for technological development, considering the continuous miniaturization of the devices being developed. Ferroelectric thin films receive special attention due to their superior energy storage properties and electrocaloric effect, among others, compared to bulk ceramics. Various growth methods have been developed for their production: physical, chemical, and physico-chemical. The dip-coating technique is one of the least expensive, easy to implement and use, and allows for control over the microstructure of the deposited layer. In this work, a dip-coating growth system was designed, built, and automated for the production of ferroelectric thin films. A precursor solution for the films was also prepared using the sol-gel method. Subsequently, the growth of the films was carried out, and the obtained sample was analyzed using SEM, providing detailed information about its morphology.

PACS: Ciencia de materiales (materials science), capas delgadas (thin films), métodos de deposición (deposition methods), dip-coating technique, ferroelectric materials

I. INTRODUCCIÓN

Las cerámicas ferroeléctricas son materiales importantes con una amplia gama de aplicaciones industriales y comerciales. Desde el descubrimiento del fenómeno de la ferroelectricidad, estas cerámicas han jugado un papel crucial en diversas industrias multimillonarias. Sus aplicaciones abarcan desde la producción de capacitores de alta permitividad dieléctrica, vitales para la industria electrónica, hasta el desarrollo de transductores piezoeléctricos y piroeléctricos, que son fundamentales en sistemas de seguridad y detección de incendios. Además, son fundamentales en la industria médica, en la fabricación de transductores de diagnóstico médico y dispositivos electroópticos [1, 2]. Esto ha traído como consecuencia que el desarrollo y la producción de láminas delgadas ferroeléctricas se ha convertido en un área de investigación fundamental debido a las notables propiedades que suelen presentar en el ámbito del almacenamiento de energía [3]. A diferencia de los estudios centrados en cerámicas masivas, estas láminas delgadas ofrecen ventajas significativas, lo que ha suscitado un gran interés en la comunidad científica y tecnológica [4]. Sus aplicaciones abarcan desde la microelectrónica hasta otros sectores tecnológicos, y su importancia radica en su capacidad para proporcionar un rendimiento superior en diversas configuraciones y dispositivos, además de requerir menos

materiales para su obtención [5].

Existen diversas técnicas para la obtención de estas láminas, entre las que destaca el método de "Dip-Coating" o método de deposición por inmersión, que resalta por su simplicidad, menor requerimiento de equipamiento y bajo costo [6]. Su principal atractivo radica en la posibilidad de controlar la microestructura de las películas depositadas, lo que lo posiciona como un método muy prometedor para la síntesis de capas delgadas.

Este método es adaptable para depositar todo tipo de materiales, incluido polímeros, cerámicas, híbridos, nanocompuestos, biomoléculas, entre otros. Todas estas deposiciones son posible realizarlas en sustratos planos y curvos, sin pérdidas de solución [6]. Los equipos de dip-coating disponibles en el mercado ofrecen una alta precisión y reproducibilidad, siendo capaces de manejar procesos complejos con control automatizado de varias variables. Sin embargo, estos equipos comerciales suelen ser costosos y pueden exceder el presupuesto de pequeños laboratorios o proyectos educativos. Por otro lado, un sistema de dip coating casero, aunque menos preciso, presenta una solución económica y accesible.

Por estos motivos, este trabajo tiene como finalidad la construcción e implementación de un sistema experimental

para el crecimiento automatizado de láminas delgadas mediante el método de “Dip-Coating”. Gracias a su simplicidad, fue posible realizarlo con una mínima disposición de recursos, incluso se usaron materiales reciclados tanto para el encapsulado del montaje como para partes importantes del sistema, como el motor de pasos y el portamuestras.

II. DISEÑO EXPERIMENTAL

El sistema experimental diseñado para el crecimiento de capas delgadas implica un mecanismo que permite el desplazamiento ascendente y descendente de una plataforma. Dicho movimiento se efectúa empleando un motor de pasos, haciendo girar su eje en distintos sentidos. Este mecanismo se ha desarrollado con el fin de facilitar el proceso de deposición de capas delgadas ferroeléctricas de manera controlada y precisa.

II.1. Desarrollo del Hardware

La operatividad de este sistema se basa en la activación secuencial del motor, lo que da lugar a un movimiento uniforme de la plataforma en ambas direcciones. Al activar el motor en un sentido específico, la plataforma experimenta un desplazamiento ascendente, mientras que, al invertir el giro del motor, se logra el movimiento descendente de la plataforma. El motor empleado para el desarrollo de este sistema se recicló de un lector de disquetera en desuso (unidad de disquete Sony FD-83 de 3½ pulgadas). Es un motor de pasos bipolar de 8 pasos por vuelta, 45° por paso y 5 V para su alimentación. La secuencia de pulsos utilizada para controlar motores de pasos bipolares es bien conocida, mostrada en la Tabla 1. Lo que resulta particular a cada aplicación de estos motores es el tiempo entre pasos, que es el parámetro que define la velocidad a la que gira el motor.

Pasos	In 1	In 2	In 3	In 4
1	1	0	1	0
2	1	0	0	1
3	0	1	0	1
4	0	1	1	0

Tabla 1. Secuencia de voltajes digitales [5].

Mediante una secuencia de activación del motor, mostrada en la tabla 1, que abarca los pasos del 1 al 4, se logra inducir su movimiento en un sentido específico. Por otro lado, al invertir esta secuencia, retrocediendo del paso 4 al 1, se consigue cambiar la dirección del giro del motor de manera efectiva. Para controlar la velocidad de descenso y ascenso del portamuestras unido al motor es esencial considerar aspectos clave, tales como el recorrido total del portamuestras (d), la cantidad de pasos necesarios para completar este recorrido (N) y el intervalo de tiempo entre cada paso (t_p). Dado que la extensión total del recorrido del portamuestras (la longitud del eje del motor) es constante, y por consiguiente, la cantidad de pasos requeridos para dicho recorrido es invariable, se deduce que el parámetro crucial a controlar para ajustar la

velocidad (v) es el tiempo entre pasos (t_p) (Ecuación 1):

$$v = \frac{d}{t} = \frac{d}{N \cdot t_p} \quad (1)$$

donde t es el tiempo total del recorrido y t_p está expresado en milisegundos.

Para el control del motor se utilizó el circuito integrado L293D, el cual está diseñado para manejar cargas inductivas tales como relés, solenoides, motores de corriente continua y motores de pasos bipolar [5,8]. En la Fig. 1 se presenta la sección del circuito que contiene el L293D y sus conexiones con el motor de pasos. En el sistema se utilizó un Arduino Leonardo, para gestionar la lógica y el control de los diferentes componentes, pues su versátil lenguaje de programación y su capacidad para controlar múltiples pines configurándolos previamente como entradas y salidas permite la integración de controladores y motores, lo que facilita el monitoreo y la regulación del proceso de recubrimiento. Se programaron ciclos automáticos para controlar el tiempo de inmersión y extracción, así como la velocidad de movimiento, a partir de los datos introducidos por el usuario. Esto no solo mejora la eficiencia del proceso, sino que también reduce la posibilidad de errores humanos.

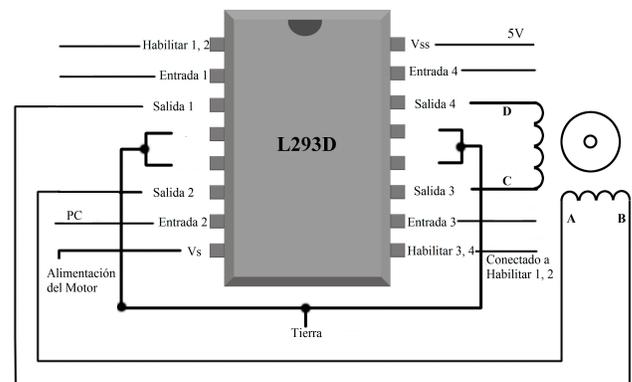


Figura 1. Conexiones del Integrado L293D para el control del motor de pasos [5].

La Fig. II.1 muestra el sistema terminado, donde cada uno de los números representan una parte del montaje que se detallan a continuación:

1. Cable de alimentación externa de 6.0V.
2. Cable Micro-USB de conexión con el ordenador.
3. Arduino Leonardo.
4. Controlador L293D.
5. Motor de pasos Floppy.
6. Soporte para el portamuestras.
7. Base para colocar el recipiente con la solución.

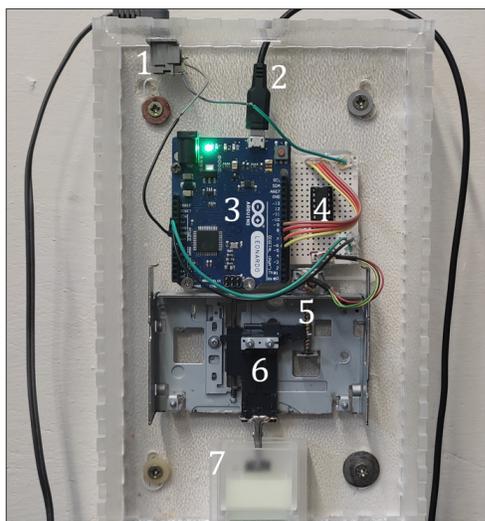


Figura 2. Sistema experimental con los componentes más importantes enumerados (ver texto).

II.2. Desarrollo del Software

El software proporciona la interfaz que permite a los usuarios interactuar con el sistema automatizado. Esto puede incluir paneles de control, interfaces gráficas de usuario o incluso comandos de texto que permiten supervisar y dirigir el funcionamiento del sistema. Además, el software proporciona la lógica de control que permite al sistema automatizado tomar decisiones en tiempo real, que puede estar basada en algoritmos complejos, lógica de programación o incluso inteligencia artificial, dependiendo de la sofisticación del sistema. Otra razón importante es la recopilación y análisis de datos. El software puede recopilar continuamente datos del sistema automatizado, como rendimiento, errores, tiempos de operación, entre otros, y luego presentar estos datos de manera significativa para usuarios a través de visualizaciones o informes detallados. También facilita la capacidad de realizar ajustes y actualizaciones en el sistema sin necesidad de modificar el hardware físico. Esto permite una mayor flexibilidad y adaptabilidad del sistema a medida que evolucionan los requisitos. Para el desarrollo del software, es importante destacar que este se realizó en dos etapas, siendo la primera donde se realizó la programación en Arduino y la segunda, aquella en la que se hizo la aplicación usando Python para controlar el sistema desde el ordenador, con una interfaz sencilla de usar, de manera que permita una interacción directa del usuario para controlar el funcionamiento del sistema a través de determinados parámetros iniciales. Para ello se utilizó la librería CustomTkinter de Python, que es muy empleada para el desarrollo de interfaces gráficas modernas. Una vez creada se implementó la comunicación con el Arduino.

La aplicación, mostrada en la Fig. 3, cuenta con dos campos vacíos para ingresar los valores de velocidad y tiempo. El valor de la velocidad (mm/min), establece la velocidad de movimiento de la placa una vez colocado en el soporte, y la variable Tiempo (s), fija el tiempo que debe permanecer el sistema detenido una vez termine su recorrido de descenso y quede la parte del portamuestras sumergida en la solución. Se observa en tiempo real el estado actual del sistema, así como

el tiempo para que finalice todo el proceso de inmersión y extracción. Consta de 3 botones:

- **Iniciar:** Una vez presionado, los datos escritos en los campos de velocidad y tiempo, son enviados a través del puerto serial al Arduino, el cual toma esos datos y comienza el proceso. Los campos de velocidad y tiempo quedan inhabilitados para evitar errores en la comunicación.
- **Detener:** Cuando se presiona, se envía una señal al Arduino, para que detenga el proceso, se realizó de manera que cuando la señal se envíe, este no se detenga instantáneamente, sino que termine de ejecutar un último ciclo.
- **Salir:** Cierra la aplicación.



Figura 3. Interfaz de usuario creada para el programa que ilustra el proceso de descenso y el tiempo de duración de un ciclo.

III. DEPOSICIÓN DE LAS CAPAS DELGADAS

El proceso para obtener las capas delgadas se realizó en dos etapas. En la primera, se preparó la solución precursora. Para la segunda etapa se realizó el crecimiento de las capas, utilizando el sistema mencionado previamente, seguido de los tratamientos térmicos. Los polvos cerámicos utilizados en la primera etapa, durante la preparación de la solución precursora, provienen de un material de la familia de ferroeléctricos Aurivillius, que han recibido gran atención debido a su naturaleza libre de plomo, alta polarización espontánea, su comportamiento libre de fatiga, alta temperatura de Curie y sus propiedades piezoeléctricas los hacen buenos candidatos para aplicaciones piezoeléctricas a altas temperaturas y como memorias de almacenamiento [9–11]. Se utilizó la familia de compuestos $Sr_{1-x}Ba_xBi_2Nb_2O_9$, de los cuales destaca $Sr_{0.70}Ba_{0.30}Bi_2Nb_2O_9$ (SBBN – 30, $x = 0.30$), por presentar las mejores propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas dentro de esta familia de compuestos [2], y por tanto fue la cerámica elegida para su estudio en forma de capa delgada.

III.1. Método Dip-Coating o Método de Deposición por Inmersión

Entre los diversos métodos químicos para la deposición de capas delgadas, el método Dip-Coating o de deposición por

inmersión representa el más antiguo de los procesos de recubrimiento. Básicamente, el proceso puede separarse en tres importantes etapas [7, 12]:

1. Inmersión y tiempo de permanencia: El sustrato se sumerge en la solución precursora a una velocidad constante, seguida por cierto tiempo de permanencia, con el objetivo de dejar tiempo de interacción suficiente del sustrato con la solución de recubrimiento.
2. Deposición y drenaje: Al extraer el sustrato a una velocidad constante, estableciéndose un régimen en estado estacionario donde intervienen la suspensión, el sustrato en movimiento y la atmósfera. Como resultado, se forman dos capas de líquido: una exterior, que retorna al baño, y otra interior, que queda adherida al sustrato, que resulta en la deposición de la película. La capa líquida drena con facilidad cuando la velocidad de extracción es reducida, dando lugar a espesores finales bajos, y drena con más dificultad cuando la velocidad es elevada.
3. Evaporación: El disolvente se evapora del fluido formando la película delgada tal y como se deposita, lo cual puede ser acelerado por un secado con calor. Posteriormente, el recubrimiento puede ser sometido a tratamiento térmico adicional para eliminar los residuos orgánicos restantes y favorecer la cristalización de los óxidos funcionales.

III.2. Sol-Gel. Método Pechini.

El proceso sol-gel se define como una ruta coloidal utilizada para sintetizar cerámicos con una fase intermedia, incluyendo un estado sol o gel, donde se denomina Sol a la suspensión estable de partículas en un líquido y el Gel es una malla tridimensional porosa interconectada, que se puede expandir y cuyo tamaño está limitado por el medio que lo contiene [12]. Los precursores más utilizados en el proceso sol-gel son los compuestos metal-orgánicos, cuya fórmula química es: $M-(OR)_n$, donde M es el metal ($M = Si, Ti, Zr, Al, Sn...$), OR es un grupo alcóxido ($-OCH_3, -OCH_2CH_3...$) y n es la valencia del metal [12].

El Método Pechini es un método Sol-Gel desarrollado originalmente para aquellos materiales que no favorecían el equilibrio de la hidrólisis. En los últimos 30 años ha sido ampliamente desarrollado y extendido para la síntesis de materiales eléctricos y magnéticos, incluyendo materiales ferroeléctricos. El proceso involucra la formación de un quelato (compuesto químico en el cual un ion metálico central está unido a un ligando) entre cationes mixtos (disueltos como sales en una solución acuosa) con un ácido hidroxicarboxílico (por lo general se usa el ácido cítrico). Primero ocurre la quelación de los cationes y luego, con la ayuda de polialcoholes, los quelatos se entrecruzan para crear un gel mediante esterificación. Esto tiene la clara ventaja de permitir el uso de metales que no tienen especies hidroxilo estables [13]. Los compuestos gelificados se sinterizan, pirolizando lo orgánico y dejando nanopartículas, que son reducidas

por el gel pirolizado. La idea general es distribuir los cationes a nivel atómico por toda la estructura del polímero. El calentamiento (calcinación) de las resinas en el aire u otros gases provoca la descomposición del polímero y la carbonización a aproximadamente 400 °C. Se supone que hay poca segregación de los distintos cationes que quedan atrapados en el carbón. Posteriormente, los cationes se oxidan a cristallitos de óxidos de cationes mixtos a 500-900 °C. La formación de los precursores cerámicos sucede en dos etapas: primero ocurre la quelación entre los cationes complejos y ácido cítrico y luego la poliesterificación del exceso de ácido hidroxicarboxílico (ácido cítrico) con Etilenglicol en una solución ligeramente acidificada. Este líquido denso se seca mediante la aplicación de calor o vacío, lo que da lugar a un precursor gelatinoso para polvos (o películas) cerámicos. Un último proceso de calcinación elimina todas las sustancias orgánicas, resultando en un polímero metal-orgánico [?, 13]. Una de las limitaciones del método Pechini, como ocurre con muchas otras técnicas, es la falta de control sobre el tamaño y la morfología de los materiales. En los métodos tradicionales sol-gel, las partículas son parte de una estructura de gel, mientras que en el método Pechini, los cationes metálicos quedan atrapados en el gel polimérico. Esto limita la capacidad para crear formas controladas y conduce a la formación de aglomerados de cristallitos duros. El tamaño del producto final está influenciado, hasta cierto punto, por el proceso de sinterización y la concentración inicial de metales en el gel [13].

III.3. Solución Precursora.

La preparación de la solución precursora constó de dos etapas, la primera en la que se prepararon dos soluciones, una de ácido nítrico con el compuesto cerámico (solución ácida) y otra que contiene una resina preparada usando el método Pechini, y una segunda etapa en la que ambas soluciones se mezclaron en partes iguales para obtener el resultado deseado. La primera se preparó a partir de los polvos del compuesto cerámico anteriormente mencionado (SBBN-30), obtenido por el método tradicional de mezcla de óxidos. Se disolvieron 0.505 g del compuesto en ácido nítrico al 10% (10 ml de ácido nítrico ($HNO_{3(ac)}$) en 100 ml de agua destilada), para optimizar el proceso se mantuvo en agitación constante, en un agitador magnético, a una temperatura de 80 °C durante 1 hora. Para la resina, se empleó el método Pechini, que consiste en la esterificación como consecuencia de la reacción entre un ácido carboxílico y un alcohol catalizado por un ácido. Para la muestra en cuestión se utilizó dietilenglicol y ácido cítrico. El objetivo de este paso es obtener un polímero en forma de enrejado polimérico donde quedan atrapados los iones [6]. Esta mezcla fue calentada a 70 °C y mantenida en agitación constante durante 1 hora. Finalmente se añaden partes iguales de ambas soluciones, y se mezclan agitándose constantemente a una temperatura de 90 °C durante 1 hora. La solución resultante se muestra en la Fig. 4.



Figura 4. Imagen de la solución precursora (SBBN-30) envasada (izquierda) y etiquetada (derecha).

Las capas delgadas fueron depositadas a temperatura ambiente sobre un sustrato de óxido de indio y estaño (también conocido como ITO, por sus siglas en inglés, Indium Tin Oxide) aplicando dos velocidades de extracción, 5 mm/min y 10 mm/min. Se realizó un solo depósito sobre el sustrato. Luego fueron sometidas a un tratamiento térmico hasta 100 °C durante 30 minutos, con una velocidad de calentamiento de 25 °C/h. Finalmente, se sometieron a un último tratamiento térmico hasta 450 °C durante 30 minutos, con una velocidad de calentamiento de 100 °C/h. Luego se estudió la morfología de las muestras obtenidas utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), el cual permite examinar directamente la superficie de la muestra. Para la obtención de estas imágenes se utilizó un equipo SEM TESCAN VEGA 3.

IV. RESULTADOS

Las películas depositadas estaban libres de grietas y tenían un aspecto uniforme sobre el sustrato como se muestra en la Fig. 5, para la capa crecida a 5 mm/min, como ejemplo de los resultados obtenidos. Se aprecia la diferencia en la coloración entre la sección donde fue depositada la capa delgada y el sustrato, siendo esto un indicador positivo que permite inferir sobre la correcta deposición de la capa. El crecimiento realizado a 10 mm/min presentó resultados similares.

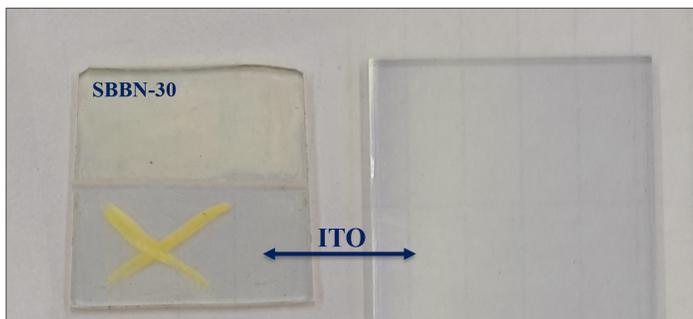


Figura 5. Sustrato donde se creció la muestra a 5 mm/min (izquierda) y una porción donde no se realizó ningún crecimiento (derecha).

En la figura 6 se muestran las imágenes tomadas en el SEM, que corresponden a las muestra obtenida para los dos valores de velocidad de extracción propuestas, 5 mm/min y 10 mm/min. Se puede inferir de la observación de las imágenes que se logra el depósito de manera efectiva sobre

el sustrato, resaltando una influencia notable en la velocidad de extracción de la muestra. En el crecimiento a 5 mm/min se observa una deposición más homogénea respecto a la realizada a 10 mm/min. Esta última creció formando "islas" con una mayor densidad de granos, lo cual se asocia a un proceso de crecimiento incompleto en cuanto a la cantidad de deposiciones. Estudios similares han mostrado la obtención de capas delgadas mediante este método aplicando más de una deposición [2], obteniendo capas homogéneas con una densidad de grano mayor a las nuestras.

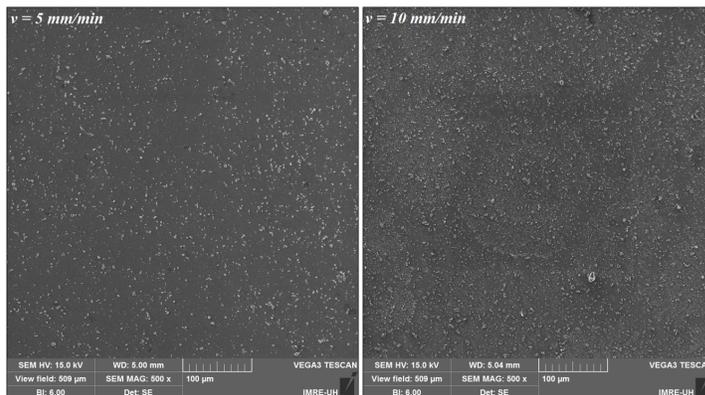


Figura 6. SEM para capas crecidas a 5 mm/min (izquierda) y 10 mm/min (derecha). Se muestran imágenes en iguales condiciones, aumento 500x.

En la figura 7 se muestra otra imagen del crecimiento realizado a 10 mm/min, con magnificación de 2.00 kx en una de las zonas con mayor densidad, donde podemos ver claramente la presencia del compuesto sobre el sustrato.

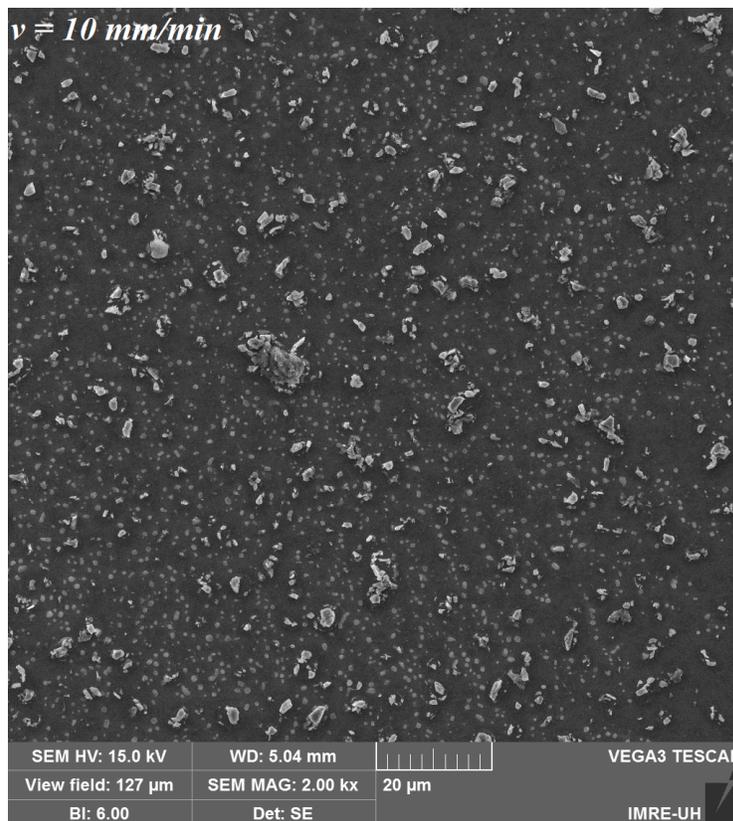


Figura 7. SEM para capa crecida a 10 mm/min, aumento 2.00 kx.

V. CONCLUSIONES

Tras el desarrollo e implementación de un sistema de crecimiento por inmersión para la obtención de capas delgadas ferroeléctricas, se han evidenciado varios resultados significativos. La combinación de herramientas como un motor de paso, la automatización mediante Arduino y un programa en Python ha demostrado ser fundamental para el éxito de este proyecto. Esto puso de manifiesto la importancia que tiene el uso de materiales reciclados cuando no se cuentan con los recursos necesarios. Gracias a este sistema, es posible tener un control preciso del proceso de inmersión con el fin de buscar los parámetros óptimos del crecimiento, para lograr una mejor homogeneidad y tamaño de capa deseado. La capacidad de controlar parámetros como la velocidad de extracción e inmersión, así como el tiempo sumergido, a través de Python, facilita la personalización y adaptabilidad del proceso, mejorando la interacción con el sistema para los investigadores. Por último, los resultados de las imágenes obtenidas en el SEM fueron fundamentales para validar este sistema.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Programa Nacional de Ciencias Básicas (Proyecto PN223LH010-068). Agradecimientos al equipo del Laboratorio de LUCES-Estructural del Instituto de Ciencia y Tecnología de los Materiales, en especial a Nicolás Sirgado.

REFERENCES

- [1] D.H. Kang, Y.H. Kang, *J. Microel. Packaging Soc.*, **20**, 25 (2013).

- [2] Y. González Abreu, A. Pelaíz Barranto, P. Saint Gregoire, C. E. Moreno Crespo, H. Limborço and J. C. González, *J. Adv. Dielectrics*, **7**, 5, 1750035 (2017).
- [3] A. Fernandez, M. Acharya, H. Lee, J. Schimpf, Y. Jiang, D. Lou, Z. Tian, L. Martin, *Adv. Mat.*, **34**, **30**, 2108841 (2022).
- [4] R. Mondal, A. M. Hasan, J. M. Baik, Y. Yang, *Mat Today*, **66**, 273 (2023).
- [5] C. E. Moreno Crespo, «Sistemas de crecimiento e histéresis ferroeléctrica para capas delgadas», Tesis de Ingeniería, Facultad de Física, Universidad de la Habana, La Habana, (2016).
- [6] D. R. Ceratti, B. Louis, X. Paquez, M. Faustini, D. Grosso, *Adv. Mat.*, **27**, (2015), 4958.
- [7] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, D. Payne (eds.), *Chemical solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, cap.10, p.233 (2013).
- [8] V. Phoa, H. Rakhmad, *J. arus elektro Indones*, **10**, 1, 6 (2024).
- [9] A. Moure, *Appl. Sci.*, **8**, **1**, (2018).
- [10] S. I. Shkuratov, C. S. Lynch, *J. Materiomics*, **8**, 4, 739 (2022).
- [11] A. Fernandez, M. Acharya, H. Lee, J. Schimpf, Y. Jiang, D. Lou, Z. Tian, L. Martin, *Adv. Mat.*, **34**, **30**, 2108841 (2022).
- [12] <https://librosaccesoabierto.uptc.edu.co/index.php/editorial-ptc/catalog/download/104/131/3315?inline=1>
- [13] L. Klein, M. Aparicio, A. Jitianu (eds.), *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, Vol.2, (Springer Nature, Suiza, 2018), cap.35, p.1067.
- [14] R. W. Schwartz, *Chem. Mat.*, **9**, 11, 2325 (1997).
- [15] A. Mohammed, A. Abdullah, *Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review*, Proceedings of 2018 International Conference of Hydraulics and Pneumatics - HERVEX, Baile Govora, Romania, 7 November 2018.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0, <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) license.

