

FILMES FINOS HÍBRIDOS APLICADOS EM REVESTIMENTOS TRANSPARENTES ANTIRREFLECTIVOS

Janilson Alves Ferreira (Universidade Federal de Pernambuco) E-mail: janilsonengmat@gmail.com
Edielen França dos Santos (Universidade Federal de Pernambuco) E-mail: edielenfrancasantos@gmail.com
Severino Alves Júnior (Universidade Federal de Pernambuco) E-mail: salvesjr@ufpe.br

Resumo: Com base na propriedade óptica de reflexão apresentada pelos materiais e tomando como premissa as aplicações que necessitam evitar tal propriedade, neste trabalho foi desenvolvido através do método solvotermal, uma combinação dos precursores: Butóxido de titânio; concentrações variadas de TEOS e diferentes agentes orgânicos (os ácidos BDC e BSA). Os resultados de FTIR (nas regiões entre 1464 e 1381 cm^{-1} e 1685 cm^{-1}) e MEV mostraram que foi possível obter estruturas metal-orgânicas nanométricas, tanto com o BDC quanto com BSA, além de mostrar que a presença do TEOS implica na diminuição do tamanho das partículas obtidas. As MOF's apresentam boa estabilidade térmica e se mostraram eficientes formadores de filmes finos através da técnica de spin coating, com espessuras próximas ou inferiores a 400 nm, índices de refração menores que 1,5 e transmitância da luz acima de 98%.

Palavras-chave: filmes finos, antirreflectivas, titânio.

HYBRID THIN FILMS APPLIED ON ANTI-REFLECTIVE TRANSPARENT COATINGS

Abstract: Based on the optical property of reflection presented by the materials and assuming applications that need to avoid such property, this work was developed through the solvothermal method, a combination of precursors: titanium butoxide; varying concentrations of TEOS and different organic agents (acids BDC and BSA). The results of FTIR (1464 – 1381 cm^{-1} and 1685 cm^{-1}) and SEM showed that it was possible to obtain nanometric metal-organic structures, with both BDC and BSA, it also shows that the presence of TEOS implies a reduction in the particle size obtained. The MOF's have good thermal stability and proved to be efficient thin film formers through the spin coating technique, with thicknesses below 400 nm, refractive indices less than 1.5 and light transmittance above 98%.

Keywords: thin films, antireflexives, titanium.

1. Introduction

Reflexão é um fenômeno óptico explicado como a mudança da direção da energia, onde a luz atravessa um meio com interfaces que apresentam diferentes índices de refração (KHAN *et al*, 2017). Este fenômeno é essencial para aplicações em filtros e espelhos, porém, indesejável em várias outras aplicações ópticas tais como lentes, sensores e telas transparentes (KHAN *et al*, 2017). Deste modo, pesquisadores têm investido na interrupção do fenômeno, buscando garantir a eficiência de materiais, sejam para aplicações dependentes do aumento ou da diminuição da reflectividade (KHAN *et al*, 2017; KHAN *et al*, 2017; PIEGARI and FLORY, 2018; KESHAVARZ HEDAYATI and ELBAHRI, 2016).

Em especial, no desenvolvimento de revestimentos antirreflectivos (AR), desde o século XIX, muitas têm sido as pesquisas voltadas para a otimização da transmitância óptica de substratos (MACLEOD and FILTERS, 1986; PIEGARI and FLORY, 2018) a partir de revestimentos não homogêneos ou através da obtenção de filmes finos interferométricos. Este último pode ser conseguido a partir do controle da espessura do revestimento, para que assim, alcance interferências destrutivas para o feixe de reflexão (PIEGARI and FLORY, 2018). a partir de revestimentos não homogêneos ou através da

obtenção de filmes finos interferométricos. Este último pode ser conseguido a partir do controle da espessura do revestimento, para que assim, alcance interferências destrutivas para o feixe de reflexão (MACLEOD and FILTERS, 1986; KESHAVARZ HEDAYATI and ELBAHRI, 2016; BUSKENS *et al*, 2016) devido a facilidade das técnicas de deposição em substratos. Estruturas Metal-Orgânicas (MOFs) apresentam vantagens em relação à sistemas heterogêneos, pela sua alta capacidade de formar filmes finos e preservar propriedades intrínsecas (química, térmica, óptica), mesmo com a redução de suas camadas moleculares a níveis nanométricos (MENEZES *et al*, 2014).

As MOFs são grandes estruturas moleculares que coordenam centros de natureza metálica ou clusters e que apresentam espaços potencialmente vazios (poros) (GROH and ZIMMERMANN, 1991) Estas características, aliadas à uma matriz hospedeira de alta capacidade de adesão em superfícies, e com possibilidade de formar compostos transparentes, fazem das MOFs excelentes materiais para serem aplicados como filmes antirreflexivos (MENEZES *et al*, 2014).

Os filmes finos quando aplicados a revestimentos antirreflectivos (AR), apresentam excelentes aplicações tecnológicas (REDEL *et al*, 2013). Majoritariamente, suas propriedades são conseguidas através de uma estrutura porosa, carecendo de uma investigação do emprego de agentes porogênicos eficientes, tendo em vista àqueles comumente utilizados não respondem eficientemente bem às necessidades mecânicas e antirreflectivas exigidas na indústria, e mais precisamente na produção de painéis, onde é preciso combinar as propriedades ópticas ao bom desempenho mecânico para garantir eficiência e durabilidade dos mesmos. No caso dos AR, essa estrutura pode ser conseguida através da degradação da fase orgânica que será utilizada como matriz de dispersão das MOFs obtidas nesta pesquisa. Com base na literatura, é possível a obtenção de estruturas orgânicas que atuem como matrizes de estruturas rígidas e organizadas, conseguindo-se que esta síntese seja formadora de filmes finos (MENEZES *et al*, 2014) e que, a partir da realização do sistema como um todo, seja conferida uma atuação sinérgica de propriedades tais como elevada resistência mecânica, transparência, estabilidade térmica e isolamento elétrico.

O uso do processo solvotermal para obtenção de estruturas porosas desponta nos quesitos facilidade e economia. Esta técnica que consiste na mistura hermética, perante aquecimento, dos materiais de partida para obter estruturas rígidas e ocas (REDEL *et al*, 2013), tem se mostrado interessante, uma vez que, para se obter materiais com propriedades antirreflectivas, uma das possibilidades é pela diminuição do índice de refração, que por sua vez pode ser conseguida pela presença de poros na rede estrutural. As MOFs desempenham bem esta função e é pertinente salientar que, o uso de precursores de silício e de titânio na produção de materiais porosos para aplicações em AR, ainda que necessitando de muito estudo para ajuste de parâmetros, têm se mostrado responsáveis por um grande número de pesquisas em que se deseja promover antirreflectividade e autolimpeza (MENEZES *et al*, 2014; GU *et al*, 2015). Quando estes, combinados com um componente orgânico e um solvente adequado, pode-se conseguir um sistema eficiente que agregue bom desempenho em ambas as propriedades (HORCAJADA *et al*, 2009)

Os ácidos benzodilcasboxílicos (BDC) e sulfonilbenzóico (BSA) aparecem como bons candidatos a atuarem como fase orgânica das MOFs, uma vez que sua estrutura química apresenta robustez, dificultando o empacotamento e promovendo espaços vazios; são incolores, rígidos, insolúveis em água; formam redes termoplásticas que garantem uma boa trabalhabilidade e tem se popularizado por sua fácil manipulação para obtenção de estruturas metal-orgânica (YIN *et al*, 2018).

Given the characteristics of the starting materials and their advantages in obtaining MOFs, this work seeks an efficient, easy to process and low cost alternative in the synthesis route of thin films from metal-organic structures, as well as the production of films. anti-reflective transparent.

2. Metodologia

Os materiais e seus respectivos grau de pureza utilizados para o desenvolvimento deste trabalho foram: Ácido 1,4-benzodilcarboxílico (BDC) – 98%; Ácido 4,4-sulfonilbenzóico (BSA) – 98%; Ortossilicato de Tetraetila (TEOS) – 98%; Álcool Etilico (EtOH) – 99,8%; Dimetilformmida (DMF) – 99,8% e Butóxido de Titânio ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) – 97%.

Inicialmente foram preparadas diferentes soluções a partir dos precursores orgânicos (ácido 1,4-benzoldicarboxílico e ácido 4,4-sulfonilbenzóico), dissolvidos numa mistura de dimetilformamida e álcool etílico. As proporções molares destes reagentes para compor a síntese consideram a capacidade de solubilizar os agentes orgânicos na mistura de DMF e etanol. Esse primeiro processo de mistura foi concluído após 30 minutos em agitador magnético, acomodado em balão volumétrico de 20 mL à temperatura ambiente sob atmosfera inerte de nitrogênio.

Decorrido o tempo da primeira mistura, foi adicionado o precursor à base de titânio. Deste modo, foram obtidos 2 grupos de soluções formadas por: ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$ + DMF + Etanol + BDC) e ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$ + DMF + Etanol + BSA). Essa nova mistura foi realizada seguindo as mesmas condições da primeira em relação à atmosfera e temperatura, porém, permaneceu em agitação por 60 minutos.

Numa terceira e última mistura, os 2 grupos de soluções citados acima foram subdivididos quanto ao teor de TEOS adicionado. A fim de comparar os efeitos provocados pelo aumento do TEOS, essas novas soluções tiveram acrescidos os volumes do ortossilicato de tetraetila em valores iguais a 0, 0,5 ou 1 mL em sua composição. Todas as condições de síntese foram preservadas à segunda mistura, com tempo de agitação também igual a 60 minutos. Após a obtenção dos sistemas, estes foram retirados de balões volumétricos e transferidos para reatores de teflon (50 mL) e levados à estufa, aquecidos a 150 °C por um tempo de 48 horas e posteriormente mais 24 horas à 80 °C.

A tabela 1 apresenta os sistemas designados em ordem alfabética e suas respectivas formulações quanto a presença dos reagentes.

	$\text{Ti}(\text{OBu})_4$	DMF	Etanol	BDC	BSA	TEOS
A	0,5 mL	7,5 mL	1 mL	0,5 mL	-	-
B	0,5 mL	7,5 mL	1 mL	0,5 mL	-	0,5 mL
C	0,5 mL	7,5 mL	1 mL	0,5 mL	-	1 mL
D	0,5 mL	7,5 mL	1 mL	-	0,5 mL	-
E	0,5 mL	7,5 mL	1 mL	-	0,5 mL	0,5 mL
F	0,5 mL	7,5 mL	1 mL	-	0,5 mL	1 mL

Tabela 1: Proporções dos reagentes/solventes utilizados na obtenção das MOF's.

As soluções viscosas foram transferidas para tubos tipo *falcon* e em seguida submetidas aos processos de filtragem e lavagem para retirada de agentes residuais que compõem as estruturas organometálicas. Os compostos ainda úmidos foram secos em estufa a 60 °C por 8 horas, resultando em MOF's de diferentes colorações. Os materiais em forma de pó foram armazenados em *ependorfs* e submetidos às técnicas de caracterização descritas a seguir.

A partir da Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), analisando-se os modos vibracionais presentes nos compostos na região compreendida entre 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . Através da Análise Termogravimétrica (TGA) foi feito o acompanhamento da perda de massa em função do aumento da temperatura. Promovido um aumento térmico de 30 a 900° C, a uma taxa de 5° C/min, em atmosfera de Nitrogênio com vazão de 20 mL/min. As imagens de MEV foram obtidas por um microscópio eletrônico com filamento de tungstênio da Shimadzu SS550, com tensão de aceleração de 15 KV, sonda 3.0 e distância de trabalho de 17 a 31 nm. O Raio-X de pó das amostras foram medidas em um difratômetro de raios X da Bruker, modelo D8 Advance, com fonte de cobre ($K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$), passo de 0,02° e tempo de aquisição de 1 segundo e janela angular de 5-40°.

A deposição dos filmes em substratos de vidro foi promovida pela técnica de spin coating em temperatura ambiente; a 2000 RPM por um tempo igual a 10 minutos, como mostra a figura 1. Em seguida, foi realizado um tratamento térmico por 8 horas a 200 °C. Para caracterizar este sistema as seguintes técnicas foram aplicadas:

Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foi realizada em um espectrofotômetro com detecção por arranjo de diodos marca Perkin-Elmer modelo Lambda 19 HP 8452A, na faixa de 200-800 nm, à temperatura ambiente com tempo de integração para a medida dos espectros de 1s e resolução de 2nm. A elipsometria foi realizada através de um elipsômetro espectrométrico com polarizador rotativo GES 5S acoplado a uma lâmpada de xenônio cujo comprimento de onda vai de aproximadamente 195 nm até 1000 nm, em ângulos de incidência, que vão de 90° até 17° com precisão de 0,05°.

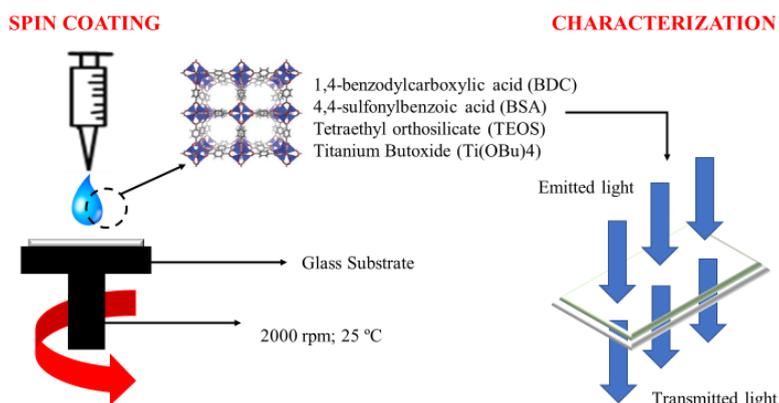


Figura 1: Obtenção de filmes finos baseados em MOF's através do método spin coating e protótipo do substrato antirreflexivos.

3. Resultados e Discussão

A figura 2 mostra os modos vibracionais por espectroscopia de infravermelho e neles são apresentadas bandas características à estrutura do ácido 4,4-sulfonilbenzoico em

1090 cm^{-1} , relacionada ao estiramento C=O que são preservadas nas amostras D, E e F, porém com um acentuado alargamento e aumento da profundidade da banda. É ainda possível notar um alargamento na banda que se refere ao grupo C-H entre 1464 e 1381 cm^{-1} , presente no grupo metila do butóxido de titânio. Tais observações sugerem a coordenação da estrutura rígida através destes dois grupos ativos no material obtido (FURUKAWA *et al*, 2013; JIANG, BURROWS and EDLER, 2011).

Para o grupo das amostras A, B e C, sintetizadas com ligante orgânico 1,4-benzodilcarboxílico, são observadas além das bandas características ao reagente base, $\text{Ti}(\text{OBU})_4$, relacionado ao grupo C-H em 1470 cm^{-1} , vibrações em 708 cm^{-1} , atribuídas à vibrações no anel presente na estrutura nas ligações C=C, bem como alterações nos modos vibracionais relativo ao grupo C=O em 1685 cm^{-1} do BDC (XIE *et al*, 2018; JIANG, BURROWS and EDLER, 2011; YIN *et al*, 2018). Desta forma e de maneira similar ao grupo de amostras anteriormente descritas, há um forte indicativo que, em ambos os sistemas a interação do $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ e seus ligantes BSA e BDC ocorreram pela extremidade de suas respectivas funções orgânicas (JIANG, BURROWS and EDLER, 2011).

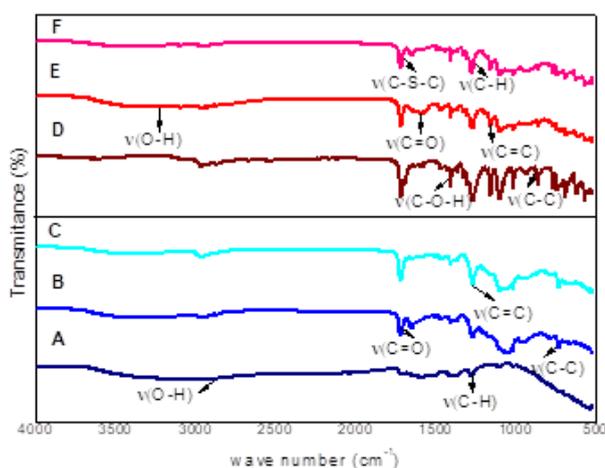


Figura 2: modos vibracionais das amostras obtidas à base de titânio.

Os difratogramas dos conjuntos de amostras contendo BDC e BSA são mostrados na figura 3. Neles podem ser observados os picos de cristalinidade, onde nas amostras A e D, são correspondentes ao plano 101, atribuído à cristalinidade do titânio e preservado nas amostras B, C, E e F, após a formação das estruturas metal-orgânicas (JIANG *et al*, 2012).

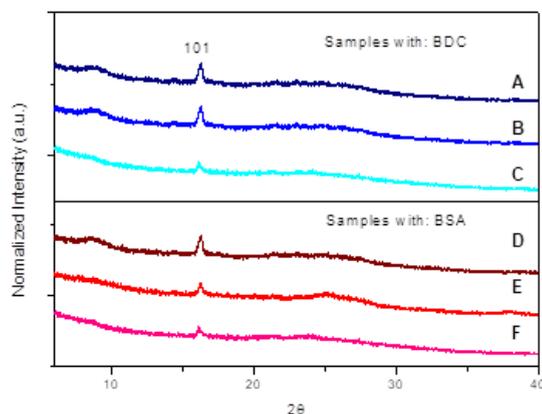
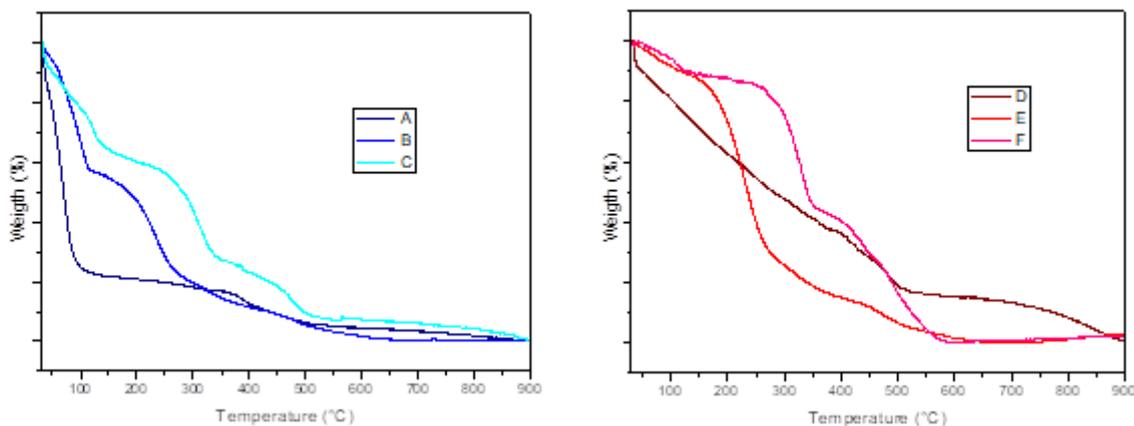


Figura 3: Difratograma de Raio-x das estruturas metal-orgânicas sintetizadas.

Na figura 4, o primeiro termograma (curvas em tons de azul), apresenta as perdas de massa para as MOF's contendo o agente orgânico BDC. Na curva A, há uma sublimação das cadeias orgânicas que ocorre antes dos 100 °C e em seguida, próximo de 400 °C, há um efeito de desagregação do resíduo orgânico que estava ligado ao precursor de titânio (XIE *et al*, 2018; YIN *et al*, 2018). As curvas B e C, já com a presença do TEOS, 0,5 e 1 mL respectivamente, apresentam eventos similares, porém com um deslocamento de tais eventos para maiores temperaturas, podendo-se inferir que, o confinamento da reação do BDC ao $\text{Bu}(\text{TiO})_4$ aumenta a estabilidade térmica dos sistemas, onde a perda de massa do BDC é iniciada próxima de 120 °C, e no caso da amostra C, sua perda total chega a temperatura de 500 °C.

O segundo termograma segue o mesmo princípio do conjunto de curvas descrito anteriormente. A perda de massa da amostra D (BSA) ocorre quase por inteiro até os 300 °C e à medida que o teor de TEOS foi adicionado, houve uma resposta direta quanto à resistência térmica das MOF's (SOHAIL *et al*, 2017). Há também uma similaridade entre as perdas de massa dos compostos E e F, porém, é possível observar uma ligeira sublimação do composto D, que não ocorre com a amostra F, que apresenta sua perda total de massa próxima dos 600 °C (JIANG *et al*, 2012).



Figuras 4: Termogramas das amostras sintetizadas a base de titânio e BDC (em azul) e BSA (em vermelho).

A figura 5 apresenta as micrografias correspondentes aos dois conjuntos de materiais: àqueles sintetizados com o BDC (A, B e C) e os materiais sintetizados com o BSA (D, E e F). Os perfis dos conjuntos de amostras se assemelham entre si, quando no primeiro estágio (amostras A e D) em que estes são compostos apenas pelo butóxido de titânio e seus respectivos ligantes, suas partículas são robustas e com notório aglomerado. Isso pode ser justificado pela ausência do TEOS, que estaria funcionando como micelas para confinar a formação das MOFs (BUEKEN *et al*, 2015) Essa justificativa é ratificada ao passo que, nas amostras B e E, que foram sintetizadas na proporção molar 1:1 de TEOS e seus respectivos ligantes. É possível ver uma diminuição no tamanho de partículas correspondentes a 20 e 80% quando comparadas com as amostras anteriores ao seu grupo.

O efeito do TEOS é ainda observado nas amostras C e F, onde a proporção TEOS/ligante foi de 2:1. Há uma redução, desta vez não tão expressiva quanto antes nos seus respectivos tamanhos de partículas e uma dispersão destas quando comparadas com as amostras A e D (ambas não apresentam TEOS em sua composição). Os valores anteriormente mencionados podem ser visualizados na figura 6.

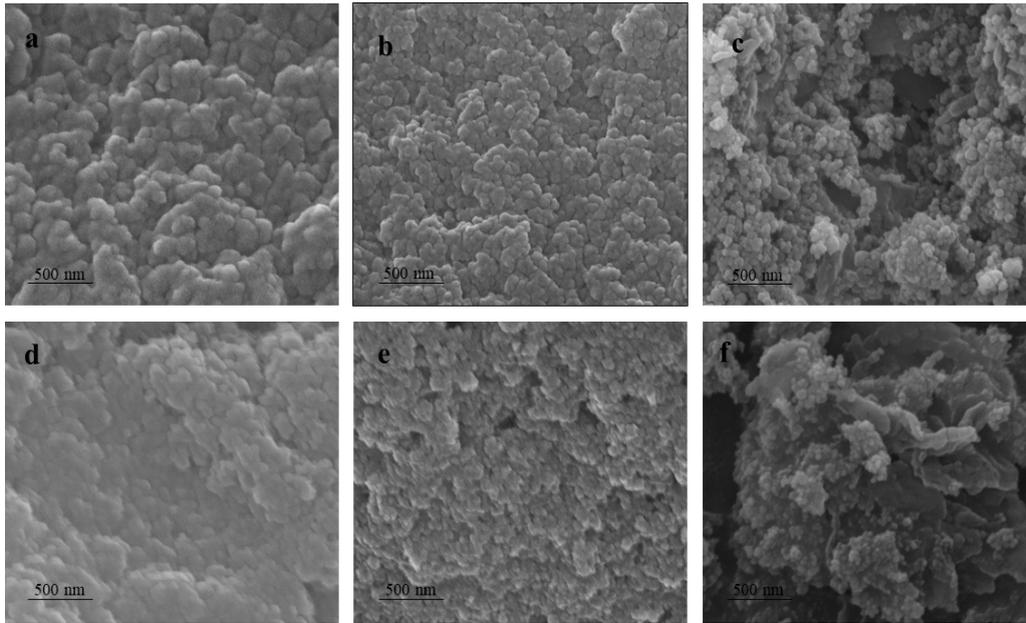


Figura 5: Micrografias na escala de 500 nm das MOF's sintetizadas.

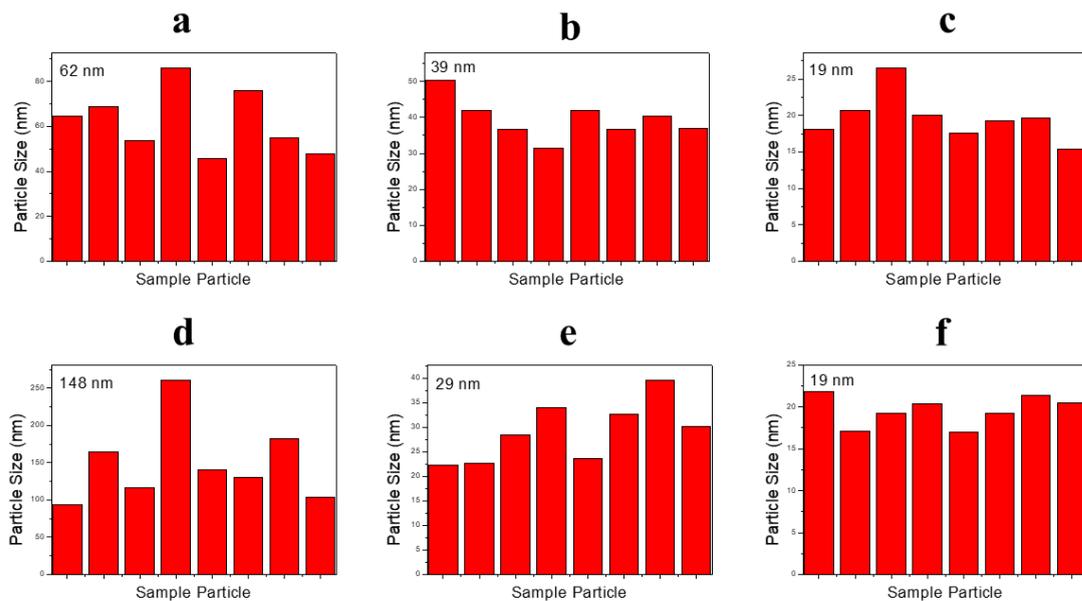


Figura 6: Distribuição do tamanho médio de partículas das MOF's.

A Tabela 2 organiza os valores obtidos para o tamanho de partículas já mencionados anteriormente. Nela são ainda apresentados, através da técnica de elipsometria, os valores de índice de refração e espessura dos filmes depositados nos substratos de vidro. Todos os filmes apresentam valores de espessuras equivalentes, com pequenos desvios de valores, sendo que todos adotaram os mesmos padrões de deposição pela técnica de spin coating (2000 RPM por 60 segundos). Os valores desta tabela inferem que, a diminuição do tamanho das partículas acompanha o decréscimo do índice de refração, ou seja, o efeito do TEOS provocou a redução das partículas nos materiais, que por sua vez acarreta uma variação da propriedade óptica (refração) e que se apresenta em

consonância com a diminuição da reflectividade, como mostrado anteriormente. Esta observação é atribuída tanto para as amostras sintetizadas com o BDC quanto às sintetizadas com BSA. Os índices de refração das amostras A e D foram superiores ao valor do índice de refração disponível na literatura para o vidro de sílica (1,5). Assim como nas propriedades verificadas anteriormente, o índice de refração sofreu uma diminuição em função da presença do TEOS. Deste modo, as amostras B, C, E e F não ultrapassaram o valor de referência do vidro. Esta diminuição do índice de refração pode ser atribuída à redução de partículas das MOF's, que inibem o aprisionamento da luz em espaços vazios.

Sample	Tamanho de Partícula	Índice de Refração	Espessura
A	62 nm	1,53	321 nm
B	39 nm	1,38	353 nm
C	19 nm	1,15	382 nm
D	148 nm	1,81	329 nm
E	29 nm	1,44	384 nm
F	19 nm	1,25	406 nm

Tabela 2: Valores de tamanho de partículas, índice de refração e espessura dos filmes obtidos para as amostras sintetizadas com BDC (A, B e C) e sintetizadas com BSA (D, E e F).

Os espectros apresentados na figura 7 apresentam o efeito de anti-reflectividade das amostras obtidas que já eram perceptíveis por inspeção visual (vide figura 8), quando comparados ao substrato de vidro com e sem a deposição das MOF's. Na faixa de luz visível, foi possível analisar um aumento na transmissão da passagem da luz. Nas amostras A e D, que apresentam composições isentas de TEOS e, concomitantemente, partículas maiores, a reflexão é de aproximadamente 4% e este valor é diminuído à medida que as partículas das MOF's diminuem. No caso da amostra F, é possível transmitir até 98,7% da luz incidida.

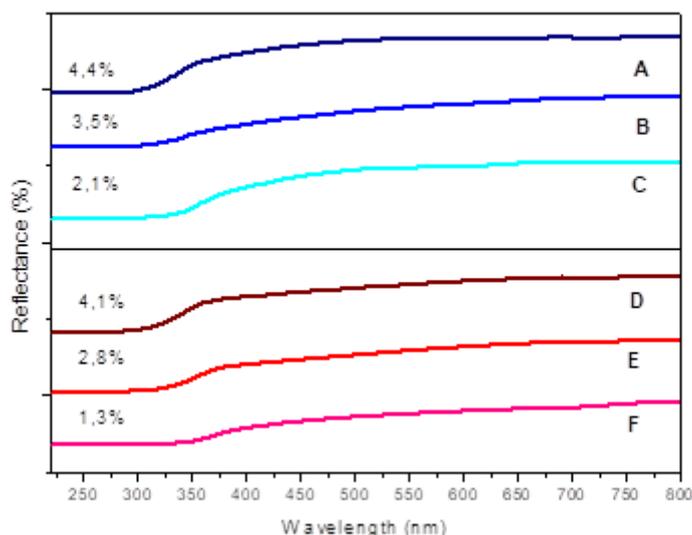


Figura 7: Percentual de reflectância das MOF's à base de titânio-BDC/BSA.

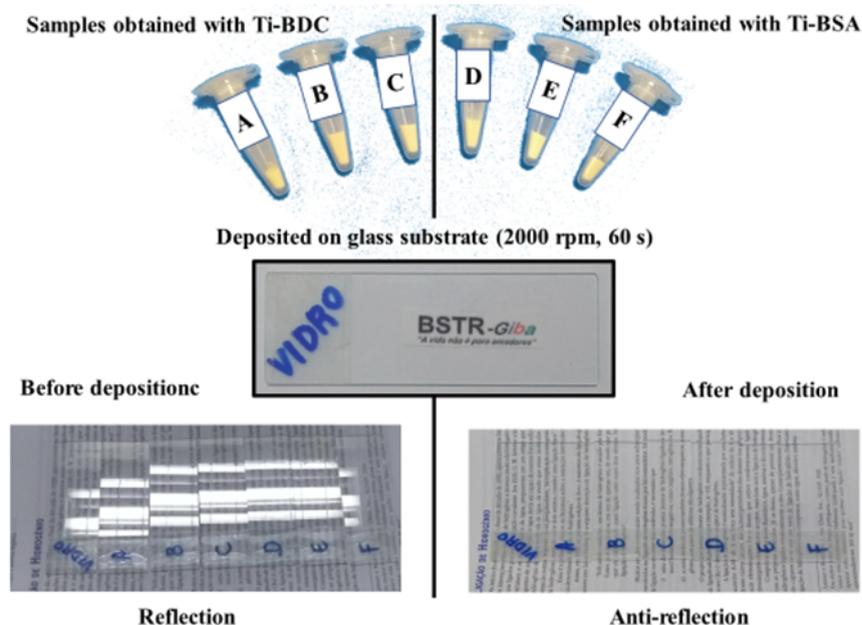


Figura 8: Substrato de vidro na qual foram depositadas e comparação de reflectividade antes e após a deposição das MOF's.

4. Conclusão

A partir dos resultados supracitados, é possível concluir que, a rota sintética proposta para obtenção de MOFs é fácil, econômica e eficiente, permitindo a sintetização de um novo material híbrido (orgânico-inorgânico) transparente com propriedades antirrefletivas, que através da técnica de elipsometria foi possível obter índices de refração inferiores a 1,22 para todas as amostras, bem como distribuição do tamanho de suas partículas de aproximadamente 20 nm. Os materiais sintetizados apresentaram capacidade de formar filmes finos com boa adesão a substratos de vidro através do spin coating, além de uma atuação harmônica das propriedades ópticas e térmicas, como mostraram as análises por espectroscopia de uv-vis e termogravimetria, respectivamente.

Referências

- BUEKEN, BART et al.** A Flexible Photoactive Titanium Metal–Organic Framework Based on a [TiIV3 (μ_3 -O)(O) 2 (COO) 6] Cluster. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, n. 47, p. 13912-13917, 2015.
- BUSKENS, PASCAL et al.** Antireflective coatings for glass and transparent polymers. *Langmuir*, v. 32, n. 27, p. 6781-6793, 2016.
- FURUKAWA, HIROYASU et al.** The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, v. 341, n. 6149, p. 1230444, 2013.
- GROH, W.; ZIMMERMANN, A.** What is the lowest refractive index of an organic polymer?. *Macromolecules*, v. 24, n. 25, p. 6660-6663, 1991.
- GU, ZHI-GANG et al.** Transparent films of metal-organic frameworks for optical applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 211, p. 82-87, 2015.
- HORCAJADA, PATRICIA et al.** Colloidal route for preparing optical thin films of nanoporous

metal–organic frameworks. *Advanced Materials*, v. 21, n. 19, p. 1931-1935, 2009.

JIANG, DONGMEI et al. Synthesis and post-synthetic modification of MIL-101 (Cr)-NH₂ via a tandem diazotisation process. *Chemical Communications*, v. 48, n. 99, p. 12053-12055, 2012.

JIANG, DONGMEI; BURROWS, ANDREW D.; EDLER, KAREN J. Size-controlled synthesis of MIL-101 (Cr) nanoparticles with enhanced selectivity for CO₂ over N₂. *CrystEngComm*, v. 13, n. 23, p. 6916-6919, 2011.

KESHAVARZ HEDAYATI, MEHDI; ELBAHRI, MADY. Antireflective coatings: Conventional stacking layers and ultrathin plasmonic metasurfaces, a mini-review. *Materials*, v. 9, n. 6, p. 497, 2016.

KHAN, SADAF BASHIR et al. A Mini Review: Antireflective Coatings Processing Techniques, Applications and Future Perspective. *Research Reviews: Journal of Material Science*, v. 5, n. 4, 2017.

KHAN, SADAF BASHIR et al. HfO₂ Nanorod Array as High-Performance and High-Temperature Antireflective Coating. *Advanced Materials Interfaces*, v. 4, n. 6, p. 1600892, 2017.

LOGAN, MATTHEW W. et al. Structural Stability of N-Alkyl-Functionalized Titanium Metal–Organic Frameworks in Aqueous and Humid Environments. *ACS applied materials & interfaces*, v. 9, n. 51, p. 44529-44533, 2017.

MACLEOD, H. A.; FILTERS, *Thin-Film Optical*. chapter 2. 1986.

MENEZES, ELISABETE HS DE C. et al. Carboxylic Acids and Esters as Scaffold for Cavities in Porous Single Layer Anti-Reflective Coatings of Silica-Titania with Excellent Optical and Mechanical Properties. *Materials Sciences and Applications*, v. 5, n. 11, p. 783, 2014.

PIEGARI, ANGELA; FLORY, FRANÇOIS (Ed.). *Optical thin films and coatings: From materials to applications*. Woodhead Publishing, 2018.

REDEL, ENGELBERT et al. On the dielectric and optical properties of surface-anchored metal-organic frameworks: A study on epitaxially grown thin films. *Applied Physics Letters*, v. 103, n. 9, p. 091903, 2013.

SOHAIL, MUHAMMAD et al. Synthesis of highly crystalline NH₂-MIL-125 (Ti) with S-shaped water isotherms for adsorption heat transformation. *Crystal Growth & Design*, v. 17, n. 3, p. 1208-1213, 2017.

XIE, YONG et al. Small titanium-based MOFs prepared with the introduction of tetraethyl orthosilicate and their potential for use in drug delivery. *ACS applied materials & interfaces*, v. 10, n. 16, p. 13325-13332, 2018.

YIN, WENCHANG et al. Tuning optical properties of MOF-based thin films by changing the ligands of MOFs. *Science China Materials*, v. 61, n. 3, p. 391-400, 2018.

YIN, WENCHANG et al. Tuning optical properties of MOF-based thin films by changing the ligands of MOFs. *Science China Materials*, v. 61, n. 3, p. 391-400, 2018.