



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE FILMES DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADO COM ALUMÍNIO
PARA REFLEXÃO DE RADIAÇÃO NO ESPECTRO INFRAVERMELHO

Autora: Carolina Defferrari
(106391)

Professora Orientadora:
Dr^a. Annelise Kopp Alves

Julho de 2015

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Eloisa Schumacher e Mauro Defferrari, e ao Joaquim Porto por todo apoio e incentivo.

Agradeço à minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Annelise KoppAlves pela orientação e suporte recebidos e ao LACER por disponibilizar as instalações e equipamentos para realização das práticas.

Agradeço ao doutorando do LACER Tiago Wermuth pelas explicações necessárias à realização das práticas.

SUMÁRIO

<u>1</u>	<u>INTRODUÇÃO</u>	1
<u>2</u>	<u>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	2
<u>2.1</u>	<u>Low-e glasses ou Heat Mirrors</u>	2
<u>2.1.1</u>	<u>Tipos de materiais utilizados em heat mirrors</u>	6
<u>2.2</u>	<u>Compostos de ZnO dopados com elementos doadores</u>	8
<u>2.2.1</u>	<u>Os filmes AZO</u>	10
<u>2.3</u>	<u>Métodos de deposição de filmes de ZnO</u>	11
<u>2.3.1</u>	<u>Deposição de filmes de óxidos por método sol-gel e spin coating</u>	12
<u>3</u>	<u>MATERIAIS E MÉTODOS</u>	15
<u>3.1</u>	<u>Procedimento Experimental – Produção das amostras</u>	15
<u>3.2</u>	<u>Caracterização</u>	17
<u>3.2.1</u>	<u>Espectroscopia UV/VIS/IR</u>	17
<u>3.2.2</u>	<u>Difração de Raios X (DRX)</u>	17
<u>3.2.3</u>	<u>Elipsometria</u>	17
<u>3.2.4</u>	<u>Análises térmicas</u>	17
<u>4</u>	<u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	19
<u>4.1</u>	<u>Estrutura cristalina</u>	19
<u>4.2</u>	<u>Espessura dos filmes</u>	20
<u>4.3</u>	<u>Análises térmicas</u>	20
<u>4.4</u>	<u>Propriedades Ópticas</u>	22
<u>5</u>	<u>CONCLUSÕES</u>	25
<u>6</u>	<u>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</u>	27
<u>7</u>	<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	28

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura 1 - Funcionamento do <i>Low-e glass</i>. Retirado do <i>website</i> da fabricante de <i>low-e glasses</i> Innerglass Window Systems, LLC.</u>	3
<u>Figura 2 - Transmitância e refletância de um vidro sodocálcico utilizado em construção civil [3].</u>	4
<u>Figura 3 - Irradiância espectral solar conforme norma ASTM G173-03 - Espectro de Referência.</u>	5
<u>Figura 4 - Refletância dos filmes metálicos mais utilizados [5].</u>	7
<u>Figura 5 - Estrutura cristalina da Wurtzita [8].</u>	9
<u>Figura 6 - Etapas do método sol-gel na formação de filmes utilizando o solvente e o precursor isopropanol e nitrato de zinco, respectivamente [12]</u>	13
<u>Figura 7 - Difratoograma das amostras de ZnO puro e contendo 1%, 3% e 5% de Al, com TT a 400°C por 30 minutos; Rótulos no gráfico apresentando posição 2teta do pico e plano que o gerou.</u>	19
<u>Figura 8 - Análise termogravimétrica das soluções contendo 3 % Al e 5 % Al. No canto superior direito ampliação do intervalo de 0 a 14% de variação de massa.</u>	21
<u>Figura 9 – Calorimetria exploratória diferencial das soluções contendo 3 % Al e 5 % Al. No canto superior direito ampliação do intervalo de -0,5 a 0 mW/mg do fluxo de calor.</u>	22
<u>Figura 10 - Efeito da temperatura de tratamento térmico na transmitância dos filmes com 5 camadas das soluções com 3%Al e 5%Al.</u>	23
<u>Figura 11 - Resultados de espectrofotometria de amostras de 5 e 8 camadas depositadas das soluções contendo 0%, 1%, 3% e 5% de Al, com TT a 400°C por 30 minutos. Maior no centro ampliação do intervalo de 70 a 90% T. No canto superior direito todo o intervalo de T.</u>	24

LISTA DE TABELAS

<u>Tabela 1 - Composição média típica de um vidro sodocálcico [9].</u>	4
<u>Tabela 2 - Composição obtida por FXR do vidro utilizado como substrato.</u>	15
<u>Tabela 3 - Amostras produzidas e tratadas termicamente a 400°C por 30 minutos. O código 2C refere-se a duas camadas, 5C a cinco camadas e 8C a oito camadas, respectivamente.</u>	16
<u>Tabela 4 - Cálculos da quantidade relativa de cada composto presente no nitrato de zinco (esquerda) e nitrato de alumínio (direita).</u>	18
<u>Tabela 6 - Cálculos da quantidade relativa de cada composto presente em 10mL de solução 5%Al. Itens em cinza não somam aos 100% do sol.</u>	18
<u>Tabela 7 - Cálculo da massa relativa de AZO na amostra 5%Al.</u>	18
<u>Tabela 7 - Quantidade em massa calculada dos compostos presentes na solução 5%Al.</u>	20
<u>Tabela 8 - Massa relativa de AZO calculada presente na solução 5%Al.</u>	20

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AZO – Óxido de Zinco dopado com Alumínio

HM – *HeatMirror*

IR – Espectro Infravermelho

ITO – Óxido de Índio dopado com Estanho

IZO - Óxido de Índio dopado com Zinco

n + %Al (n = 0, 1, 3, 5) – Designação das amostras pela %Al molar em relação ao Zn

N + C (N = 2, 5, 8) – Designação das amostras pelo número de camadas do filme

PE – Ponto de Ebulição

R(λ), T(λ), A(λ), ϵ (λ) –refletância, transmitância, absorbância e emissividade por λ , respectivamente.

TCOs – Óxidos Condutores Transparentes

TT – Tratamento térmico

Vis – Espectro visível

λ – Comprimento de Onda

RESUMO

O consumo de energia em climatização é, atualmente, muito significativo. Para elevar a eficiência da climatização em ambientes envidraçados são usualmente aplicados revestimentos para reflexão de calor sobre vidro. Neste contexto, esse trabalho objetivou a produção de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio (ZnO:Al) aplicados sobre vidro para estudo da aplicabilidade deste material como refletor de radiação no espectro infravermelho. Os filmes foram obtidos pela técnica sol-gel e depositados por *spincoating*. Estudou-se inicialmente a temperatura de tratamento térmico (TT) ideal e definiu-se desta maneira a temperatura de 400°C, na qual houve maior reflexão de radiação do espectro infravermelho. A seguir, foi investigada a influência da espessura e quantidade de elemento dopante nas propriedades ópticas dos filmes. Foram então produzidas amostras contendo 0%, 1%, 3% e 5% de alumínio, e diferentes números de camadas totalizando 10 amostras. Realizou-se caracterização óptica no espectro infravermelho próximo (NIR) e visível, entre 300 a 2700nm, além de caracterização da estrutura cristalina por difração de raios X. Os filmes apresentaram até 4% de reflexão de infravermelho, na amostra contendo 3%Al e 5 camadas, e opacidade elevada no espectro visível.

Palavras-Chave: Vidros, reflexão de calor, *spin coating*, sol-gel, ZnO, Al, AZO.

1 INTRODUÇÃO

Os vidros são materiais que combinam elevada transparência a alta resistência mecânica e térmica, por isso são utilizados extensivamente na construção civil e na indústria automotiva e aeroespacial. Porém são parcialmente transparentes à radiação no espectro infravermelho, o que provoca boa parte do aquecimento solar dos ambientes, e isso eleva o gasto de energia com climatização.

Os primeiros condicionadores de ar foram criados nos Estados Unidos na década de 20, inicialmente para uso industrial, e em seguida em cinemas e outros grandes espaços públicos, para proporcionar conforto climático em locais quentes. Na década de 50 seu uso se difundiu muito e começaram a ser fabricados equipamentos para uso residencial, inicialmente nos Estados Unidos e depois no restante do mundo. Desde então o mercado de climatização de ambientes está em constante expansão e desenvolvimento, e a quantidade de energia elétrica consumida por equipamentos de ar-condicionado é bastante significativa, tanto em aplicações industriais quanto para conforto humano. Também em veículos, é bastante significativo o consumo de combustível pelos equipamentos de ar-condicionado [1, 2].

Para reduzir a passagem de radiação infravermelho através dos vidros, podem ser utilizados revestimentos finos, transparentes, e que reflitam o infravermelho (IR). Estes vidros são conhecidos como *low-e glasses (low emissivity glasses)* ou *heatmirrors*. Entre os materiais que podem ser utilizados nesses filmes estão metais nobres, nitretos metálicos ou óxidos dopados pertencentes ao grupo dos Óxidos Condutores Transparentes (TCOs) [1].

No último grupo está o ZnO:Al. É um material promissor para essa aplicação pois o ZnO é transparente e mediante a dopagem com o Al passa a ser um condutor tipo n e possuir cargas livres em sua estrutura, que é a característica responsável pela reflexão do IR nesses materiais. Também em comparação aos outros materiais estudados apresenta baixo custo relativo das matérias primas, mesmo se comparado a outros óxidos, e pode ser depositado por rotas que exigem temperaturas menos elevadas do que filmes de nitretos ou metais, por exemplo [3].

Neste contexto, neste projeto foi realizado um estudo das propriedades ópticas de filmes ZnO:Al produzidos por rota sol-gel e depositados sobre vidro por *spin coating*, relacionando-as à espessura do filme (número de camadas) e quantidade de elemento dopante incorporado, com o objetivo de obter refletância de radiação na faixa do IR com a mínima perda em transmitância no intervalo visível.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 *Low-e glasses* ou *Heat Mirrors*

Heatmirrors (HM) são materiais translúcidos com revestimentos seletivos em relação às faixas do espectro eletromagnético, que apresentam alta transmitância no intervalo visível (λ de 0,30 a 0,77 μm), e alta refletância no infravermelho (0,77 a 100 μm). As propriedades ópticas dos materiais na faixa do infravermelho próximo (0,77 a 2 μm) variam de acordo com os materiais, processamento e aplicações desejadas [3].

Estes filmes são aplicados principalmente sobre vidros, mas alguns polímeros também podem ser utilizados como substrato, como acrílico e policarbonato. Contudo, esses em geral apresentam maior espalhamento da luz no espectro visível e, deve-se considerar as perdas em propriedades mecânicas e degradação por constante exposição à radiação e intempéries, além de possuírem inferior resistência térmica ao utilizá-los em detrimento do vidro [3].

Os revestimentos para reflexão de calor encontram aplicações em construção civil, indústria aeroespacial e automotiva, em geradores de energia fotovoltaica e em aquecedores industriais. Na construção civil são aplicados em janelas e paredes de vidro para permitir a entrada de luz natural e reduzir a transferência de calor do ambiente externo para o interno em lugares quentes, ou, ao contrário, permitir a entrada de luz solar, mas reduzir a perda de calor em locais frios (Figura 1). A magnitude dessa redução vai depender das condições do ambiente, da transferência relativa de calor por condução e convecção, das características do revestimento e do projeto no qual está inserido. Sua utilização ocorre em sistemas nos quais frequentemente se dispõe mais de uma camada de vidro e do revestimento, possivelmente intercalados com camadas de gases confinados. Assim evita-se também a transferência de calor por outros mecanismos, e seu efeito é otimizado [3].

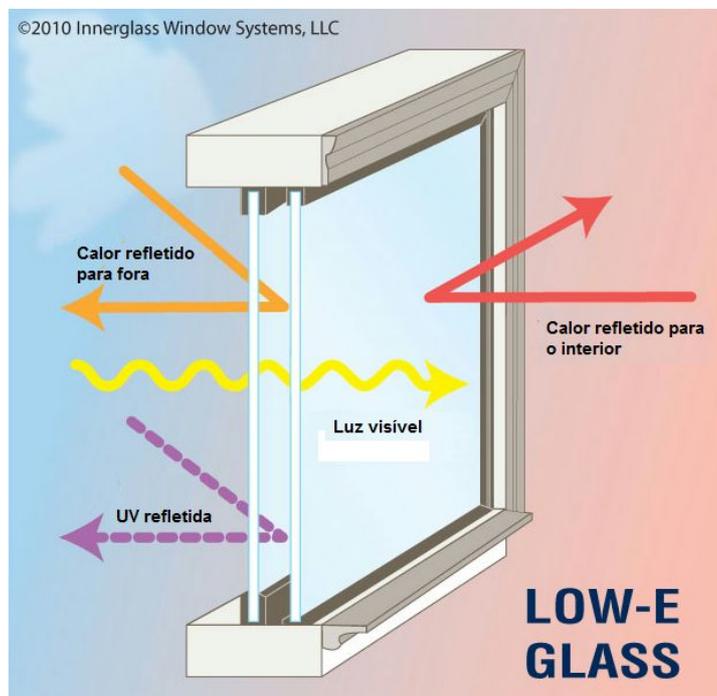


Figura 1 - Funcionamento do *Low-e glass*. Retirado do *website* da fabricante de *low-e glasses* Innerglass Window Systems, LLC.

A radiação incidente sobre substratos vítreos pode sofrer três fenômenos ópticos principais: reflexão, absorção e transmissão, sendo as propriedades relativas denominadas refletância ($R(\lambda)$), absorvância ($A(\lambda)$) e transmitância ($T(\lambda)$), respectivamente, que variam com o comprimento de onda (λ) e, por conservação de energia, somadas resultam em 100% da radiação incidente (Equação 1):

$$R(\lambda) + A(\lambda) + T(\lambda) = 1 \quad \text{Equação 1}$$

A emissividade $\epsilon(\lambda)$ do material, resultante da incidência da radiação, pode ser considerada como igual à absorvância ($A(\lambda) = \epsilon(\lambda)$) de acordo com a lei de Kirchhoff. Para os HM considerando a faixa do IR na qual predomina a reflectância, a transmitância é negligenciável, e a emissividade pode ser definida pela Equação 2, sendo então considerados materiais com superfície de baixa emissividade (*low emissivity*) nas regiões do espectro eletromagnético de interesse [4, 5].

$$\epsilon(\lambda_{IR}) = 1 - R(\lambda_{IR}) \quad \text{Equação 2}$$

O *vidro float*, vidro sodocálcico de composição média apresentada na Tabela 1, utilizado amplamente em construção civil, não permite a passagem de radiação UV e apresenta alta transmitância em comprimentos de onda do intervalo visível (em torno de 86%)

e parte do IR, conforme indicam os espectros de transmitância e refletância apresentados na Figura 2. Este tipo de vidro apresenta alguma absorbância em comprimentos de onda próximos de 8 μm .

	SiO₂	Na₂O	CaO	Al₂O₃	MgO
p%	74	16	5	1,0	4
mol%	73	15	5	0,6	6

Tabela 1 - Composição média típica de um vidro sodocálcico [9].

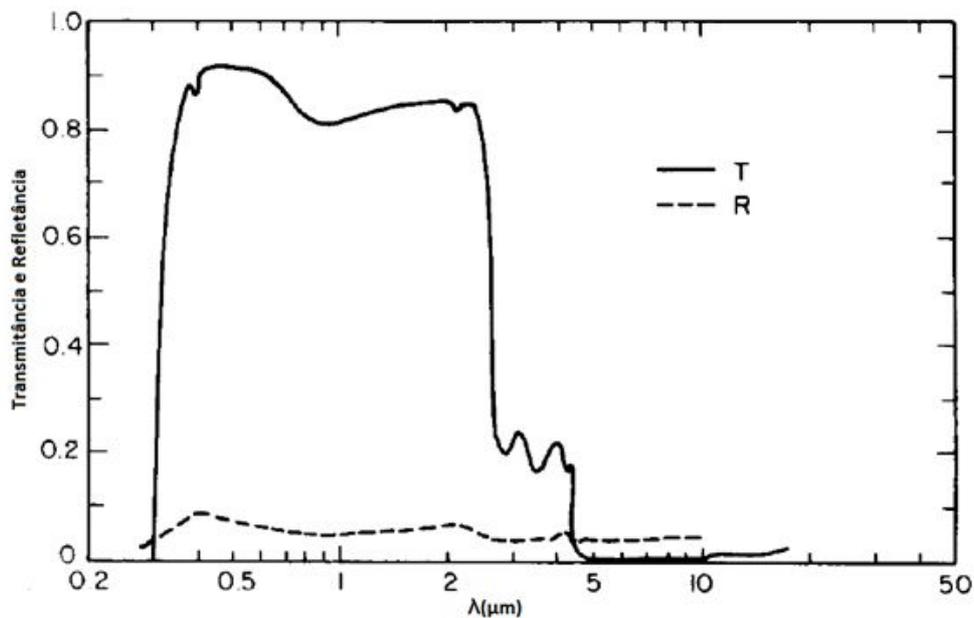


Figura 2 - Transmitância e refletância de um vidro sodocálcico utilizado em construção civil [3].

O espectro solar varia de aproximadamente 0,2 até 3,0 μm [3], conforme ilustra a Figura 3. Assim, identifica-se a aplicabilidade dos espelhos de calor com reflexão no intervalo do IR de 0,7 até 3,0 μm . Para os casos em que se deseja evitar a perda de calor dos ambientes internos para o exterior, investiga-se a refletância dos filmes no intervalo de 5 a 11 μm , que engloba a perda de calor por radiação dos corpos de 20 a 30°C [5].

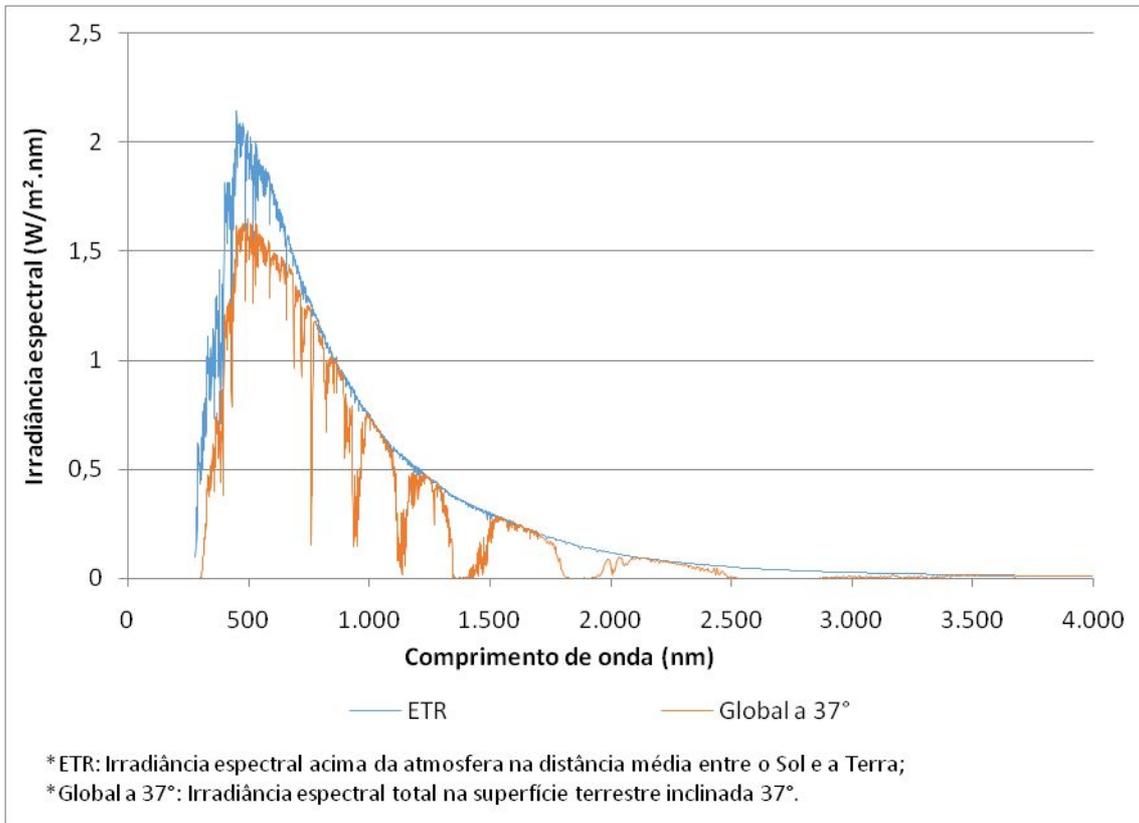


Figura 3 - Irradiância espectral solar conforme norma ASTM G173-03 - Espectro de Referência.

A reflexão de IR por filmes finos condutores ocorre pela formação de uma nuvem plasma de alta concentração de elétrons livres (na banda de condução, com alta mobilidade) que oscila mediante incidência de radiação eletromagnética, causando bloqueio e reflexão. A frequência limite de reflexão de IR (acima da qual não mais ocorre reflexão, e a radiação é transmitida) ω_c , e a frequência plasma dos filmes (limite de reflexão elástica,) ω_p , podem ser determinadas pelas relações (3) e (4). Em (5) está o comprimento de onda plasma.

$$\omega_c = \omega_p(\epsilon_{inf}/\epsilon_0 - 1)^{1/2} \quad \text{Equação 3}$$

$$\omega_p^2 = Ne e^2 / [\epsilon_0 m_e^*(\epsilon_{inf} - 1)] - \gamma^2 \quad \text{Equação 4}$$

$$\lambda_p = 2\pi c_0 / \omega_p \quad \text{Equação 5}$$

A frequência plasma ω_p depende da concentração de elétrons livres (N_e), porção efetiva dos elétrons livres (m_e^*), e mobilidade dos elétrons (μ). ϵ_0 é a permissividade no vácuo e ϵ_{inf} é a constante dielétrica do material em altas frequências [1].

O aumento da condutividade aumenta a reflexão de IR e desloca a frequência plasma para comprimentos de onda menores (aumenta a parcela de IR refletida). Ao mesmo tempo, o aumento da densidade de cargas diminui também a transmitância da radiação na faixa do visível, que também é espalhada por defeitos e contornos de grão do material do filme. Assim, a espessura do filme deve ser a menor possível para reduzir esses efeitos e ter a maior transmitância no espectro visível possível, porém sem comprometer a reflexão do IR, o que ocorre em espessuras muito baixas [3].

2.1.1 Tipos de materiais utilizados em *heat mirrors*

Os filmes para reflexão de calor podem ser de metais nobres ou cerâmicos semicondutores com propriedades ópticas de materiais condutores. Dentro desse grupo são utilizados alguns óxidos com dopagem tipo n e alguns nitretos [4, 6].

2.1.1.1 *Metais nobres*

Entre os materiais utilizados em HM estão os metais nobres, por serem condutores e sofrerem pouca ou nenhuma oxidação, além de apresentarem propriedades ópticas adequadas. Os mais eficientes, com baixo índice de refração e mais alta transmitância no espectro visível, além de alta reflectância e baixa emissividade no IR quando comparados aos demais metais já testados e utilizados, são ouro e prata. Também é utilizado em menor escala cobre. A reflectância desses metais e do alumínio, utilizado em espelhos convencionais, no intervalo de 0,2 a 2 μm é comparada na Figura 4. A transmitância no espectro visível desses materiais é muito afetada pela espessura do filme e deve ser muito fina se comparada aos outros materiais empregados em HM para que funcionem adequadamente (de 10 a 20 nm aproximadamente) [4, 5, 6].

Uma das desvantagens desses materiais é a corrosão. Somente o ouro não sofre ataque oxidativo (somente em condições muito agressivas e específicas), e a prata e o cobre, apesar de serem metais nobres formam sulfetos e óxidos facilmente, comprometendo a qualidade do filme [3].

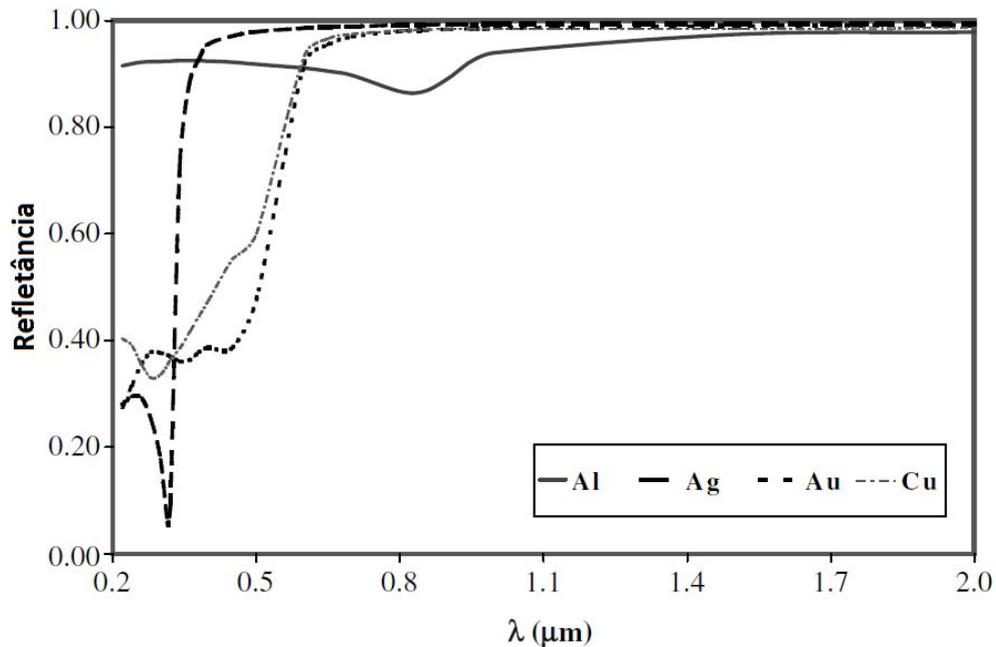


Figura 4 - Refletância dos filmes metálicos mais utilizados [5].

A estrutura mais utilizada para essa classe é um sistema de três camadas, com uma camada do metal entre duas camadas de um material dielétrico, sendo a inferior para formação e aderência do filme metálico e a superior para proteção, mecânica e química. Ambos funcionam ainda eliminando radiação visível refletida por interferência destrutiva, aumentando a transmissividade no intervalo visível.

Entre materiais já utilizados para essas camadas estão alguns óxidos, entre eles TiO_2 , WO_3 , Bi_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , ITO, IZO e SiC, adequados por sua alta resistência mecânica e estabilidade química, e alta transparência no espectro visível. Alguns polímeros também são utilizados [3, 4, 5].

2.1.1.2 Nitretos

Também são estudados e aplicados em revestimentos transparentes para reflexão de calor os nitretos de metais do grupo IV, são eles o TiN, ZrN e, em menor escala, o HfN. Esse grupo possui o mesmo comportamento óptico de materiais condutores em função dos elétrons deslocalizados presentes em sua estrutura, porém com uma seletividade por comprimento de onda de menor qualidade. Uma das vantagens importantes em relação aos metais nobres é a elevada resistência do filme ao ambiente e intempéries pois possuem elevada dureza e estabilidade química.

São aplicados em geral em sistemas de três camadas, utilizando como substrato intermediário, para melhor adesão e camada superior para proteção o óxido do mesmo metal (sistemas $ZrO/ZrN/ZrO$ ou $TiN/TiN/TiO$). Atuam também eliminando parte da reflexão no espectro visível, aumentando transmitância nessa faixa.

Entre os dois materiais o zircônio apresenta maior refletância no intervalo do IR, e, diferente do TiN , só apresenta absorção de radiação por excitação eletrônica para energias acima do intervalo visível, tendo a transmitância no visível apenas sofrendo interferência pela reflexão parcial, sendo portanto mais adequado para esta finalidade [7].

2.1.1.3 Óxidos

Entre os óxidos mais pesquisados e utilizados como HM estão os Óxidos Transparentes Condutores (TCOs): ITO (Óxido de Índio dopado com Estanho), SnO dopado com antimônio, fósforo ou flúor, óxidos de estanho e cádmio e ZnO com diferentes elementos dopantes.

O ITO se destaca por ser amplamente utilizado, apresentando alta transparência na faixa visível e alta reflectância na faixa IR; porém é tóxico, e o índio um elemento escasso e de custo elevado. O AZO (Óxido de Zinco dopado com Alumínio) também possui elevada transparência, não apresenta toxicidade, e é composto por metais abundantes de baixo custo relativo, por isso também está bastante presente em pesquisas e aplicações nessa área e apresenta potencial para substituir o ITO e outros materiais nessa aplicação [1, 3].

2.2 Compostos de ZnO dopados com elementos doadores

A principal estrutura cristalina do ZnO , na qual ele cristaliza a pressão ambiente é a wurtzita. É uma rede hexagonal compacta pertencente ao grupo espacial $P6_3mc$, no qual o Zn^{2+} e o O^{2-} formam sub redes interconectadas e o Zn^{2+} está rodeado por um tetraedro de O^{2-} e vice-versa (Figura 5).

Essa coordenação tetraedral tem como característica simetria polar ao longo do eixo c , hexagonal. Isso tem influência no crescimento dos cristais, ao longo desse eixo, no surgimento de defeitos na rede, e no surgimento da característica de piezoelectricidade. As outras estruturas cristalinas que ocorrem com muito menor frequência no ZnO são as estruturas CFC da pedra de sal (semelhante à do $NaCl$) e blenda de zinco (semelhante à do ZnS , ou, do diamante). Estas são fases metaestáveis obtidas a altas temperaturas e pressões [8].

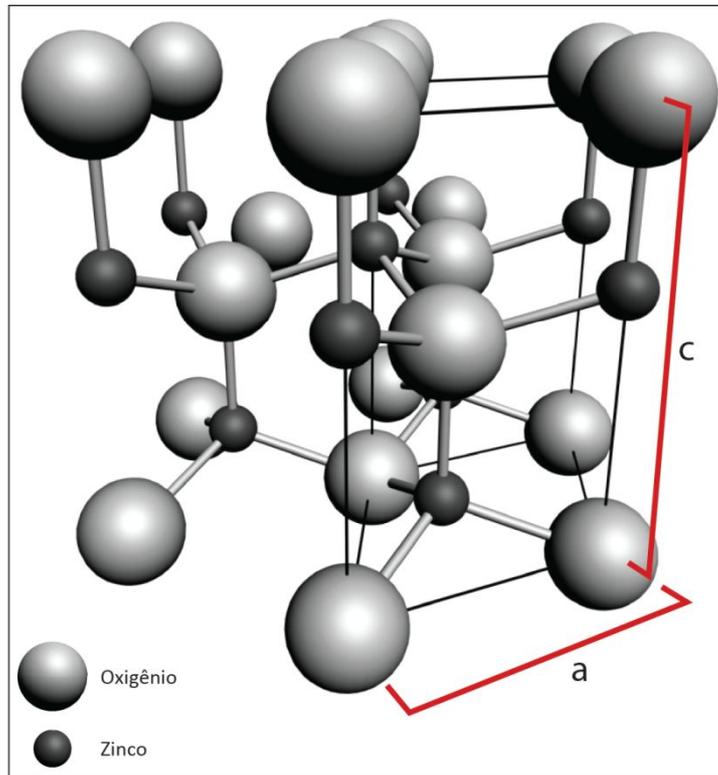


Figura 5 - Estrutura cristalina da Wurtzita [8].

Os íons Zn^{2+} e O^{2-} na estrutura da wurtzita tem coordenação tetraédral, são hibridizados sp^3 e fazem 4 ligações, com forte caráter iônico. O grau de ionicidade do ZnO na escala de ionicidade Phillips é de $f_i=0,616$. Os parâmetros de rede da célula unitária da wurtzita são $a=3,2495\text{Å}$ e $c=5,2069\text{Å}$, sua densidade é de $5,605\text{g/cm}^3$ e não apresenta elevada dureza.

O *bandgap* do ZnO é em torno de 3,4 eV; não sendo condutor pois no estado fundamental sua banda de condução não possui elétrons livres. Quando existem, mediante dopagem, a energia de deslocamento das cargas é de 60meV. As propriedades elétricas do ZnO são difíceis de quantificar devido à grande variância com as características da amostra, mas a concentração de cargas é em geral em torno de $\sim 10^{16}\text{ cm}^{-3}$, e a mobilidade de cargas a 300K para baixa condutividade tipo n é de $\mu=200\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. O ZnO é intrinsecamente um condutor tipo n muito fraco, tendo como doadores vacâncias de O, Zn intersticiais, ou impurezas de hidrogênio ocupando posições intersticiais.

Para desenvolver condutividade do tipo n no ZnO é feita a dopagem com os elementos do grupo III: Al, B, Ga e In, que funcionam na wurtzita com doadores de elétrons. Eles entram em posições substitucionais ao Zn e podem ser incorporados em altas concentrações, produzindo concentrações de cargas negativas muito altas, de até 10^{20} cm^{-3} . O ZnO dopado com esses elementos produz os materiais transparentes de maior condutividade disponíveis

atualmente. Por ser um TCO, o ZnO condutor tipo n por dopagem também é estudado para aplicações como filmes finos em células solares, dispositivos optoeletrônicos como telas de LCD e LEDs, transistores entre outras aplicações.

Os elementos do grupo VII (F, Cl, Br e I) também devem atuar como dopantes doadores, mas substituindo o oxigênio. Estudos mostram que a dopagem com F diminui muito a resistividade do ZnO, mas os elementos do grupo III são preferidos e mais estudados, além de serem muito mais frequentemente encontrados como impurezas no ZnO, e seu processamento, além dos efeitos da sua presença na estrutura são mais conhecidos. O estudo do grupo VII para esse fim é ainda bastante incipiente [8].

2.2.1 Os filmes de AZO

Os filmes AZO (Óxido de Zinco dopado com Alumínio) podem incorporar no máximo entre 7 e 10 mol% de Al em sua estrutura, com o Al^{+3} entrando em posições substitucionais ao Zn^{+2} na estrutura da wurtzita. Os raios do Zn^{+2} e Al^{+3} são de 0,074 e 0,053nm respectivamente. O Al é capaz de entrar nessas posições, porém causa deformação da rede e sua presença provoca também uma diminuição do diâmetro médio dos cristais. Além disso, acima desse limite de solubilidade o Al^{+3} segrega e forma regiões amorfas de Al_2O_3 , o que faz com que a transparência do material à radiação visível comece a ser reduzida, pois há maior espalhamento de luz e essas regiões podem ser opacas. Abaixo do limite de solubilidade a transmitância no visível mantém-se elevada como a do ZnO puro, diminuindo pouco à medida que aumenta a concentração do Al [9, 10].

Ao mesmo tempo os cátions Al^{+3} , por serem doadores de elétrons não ligantes na rede da wurtzita, causam aumento da concentração e mobilidade de elétrons livres (N) na rede do material e redução da resistividade (ρ). Com isso aumentam a reflexão na faixa do IR em função da ressonância plasmática dos elétrons presentes na banda de condução, e absorção de fótons na faixa do IR por elétrons livres que sofrem saltos para subníveis mais elevados de energia dentro da banda de condução [1, 10].

Essas propriedades também estão relacionadas ao tamanho de grão e grau de cristalinidade dos filmes. Os contornos de grão representam barreiras que causam espalhamento das cargas, além disso, é possível que os átomos de alumínio pertencentes à fase amorfa sejam inativos, não gerando portadores de carga livres. Assim, a reflexão de IR do material depende da concentração de Al dopante e da microestrutura obtida, relacionada ao método de deposição e parâmetros utilizados [1].

O aumento na espessura tem relação direta com aumento de reflexão no IR, porém acima de determinados valores está relacionado à perda de transmitância no visível. O comportamento óptico desses filmes é afetado também pela presença de impurezas. A inserção de íons indesejados na rede do filme pode ter diversos efeitos nos filmes, e essas impurezas podem ser provenientes de diferentes fontes, inclusive do substrato.

Processos a altas temperaturas podem causar a difusão de elementos presentes no substrato para o filme, alterando suas propriedades. Isso pode ocorrer com o vidro *float*, que possui álcalis em sua estrutura e a partir de determinadas temperaturas de tratamento térmico estes podem difundir para o filme (principalmente Na⁺). Para evitar isso pode ser utilizado, quando possível, quartzo ou vidro com baixo teor de álcalis [1, 3].

2.3 Métodos de deposição de filmes de ZnO

Os filmes de ZnO com ou sem dopagem podem ser depositados por métodos químicos e físicos.

Entre os métodos químicos, pode-se citar [11]:

- Confeção de um sistema sol-gel seguido de deposição por *spin coating* ou *dip coating*: Nestes métodos uma solução contendo precursores do material de interesse é depositada (por gotejamento ou por imersão) sobre um substrato, e tratada termicamente;
- CVD (deposição química a vapor): no qual um gás precursor se decompõe depositando o material desejado sobre um substrato;
- *Spray* pirólise: no qual uma chama decompõe um aerossol lançado sobre o filme depositando material sobre o substrato.

Entre os métodos físicos, pode-se citar:

- PVD (deposição física a vapor) a arco elétrico: no qual um arco elétrico remove os íons de um alvo formando uma nuvem, que se condensa sobre o substrato;
- PVD por ablação a laser: no qual ocorre vaporização de um alvo em vácuo, e o material vaporizado deposita-se sobre o substrato.

2.3.1 Deposição de filmes de óxidos por método sol-gel e *spin coating*

O método sol-gel é empregado na obtenção de materiais sólidos a partir de soluções passando por hidrólise, condensação e secagem seguidos de tratamentos térmicos. Através deste processo é possível sintetizar materiais cerâmicos sem etapas intermediárias de mistura de pós cerâmicos e a temperaturas em geral inferiores às necessárias a outras rotas secas para obtenção dos mesmos materiais.

O método é bastante utilizado para a deposição de filmes de óxidos sobre diversos substratos diretamente a partir de soluções. O processo consiste na dissolução dos precursores de metais em um solvente e polimerização por adição dos íons metálicos a oxigênios, levando à formação de partículas coloidais (sol), seguida pela condensação dessas partículas, formando uma rede tridimensional composta por ligações O-Metal-O (gel), e eliminação do solvente (em um primeiro tratamento térmico a baixa temperatura, entre 40° e 250°C).

Quando se depositam filmes, por *dipcoating* ou *spin coating*, essas duas etapas (formação da rede e evaporação do solvente) ocorrem simultaneamente após a deposição, formando um xerogel. Esse intermediário passa então por um segundo tratamento térmico (a temperaturas que vão de 250°C a 900°C) para obtenção de filmes densos, vítreos ou semi-cristalinos, de acordo com o objetivo específico.

2.3.1.1 O método aplicado a filmes de ZnO

Dois principais rotas sol-gel são utilizadas: a dissolução de alcóxidos de metais em solventes orgânicos ou, sais de metais em soluções aquosas. A rota mais utilizada para a obtenção de filmes de ZnO é intermediária a essas duas, pois os precursores mais empregados são sais orgânicos, principalmente acetatos, ou inorgânicos, como cloretos, nitratos e percloratos, em meios alcoólicos. Nesse tipo de combinação de solvente e precursor ocorre uma etapa intermediária de formação de um alcóxido, seguida pela etapa de formação do sol. Na Figura 6 está ilustrado um exemplo de método de deposição por sol-gel utilizando isopropanol e nitrato de zinco como solvente e precursor de Zn, respectivamente [12].

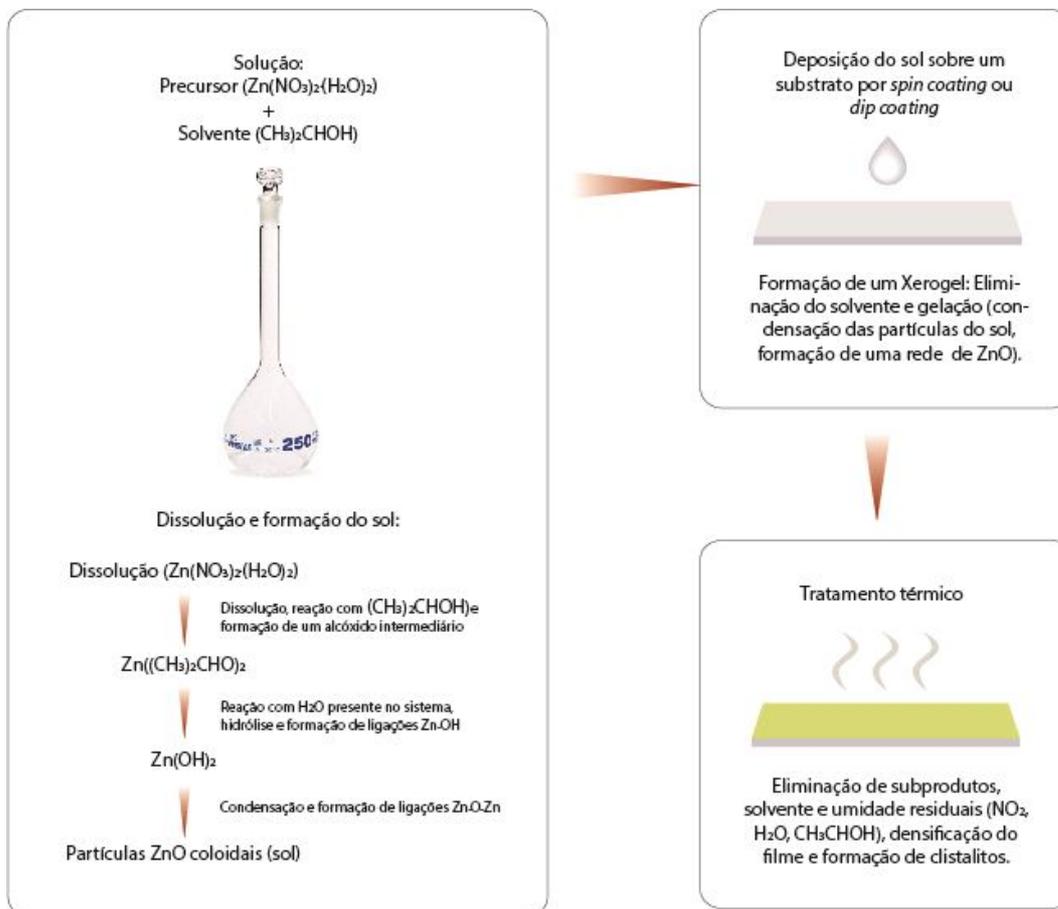


Figura 6 - Etapas do método sol-gel na formação de filmes utilizando o solvente e o precursor isopropanol e nitrato de zinco, respectivamente [12]

A utilização de nitrato de zinco como precursor é bastante frequente, e apesar da desvantagem de inclusão e dificuldade de eliminação de espécies aniônicas no produto final, é de fácil dissolução. Os sais orgânicos apresentam maior facilidade de eliminação de subprodutos nos materiais finais, porém são mais difíceis de dissolver e formar soluções estáveis no início do processo sol-gel. Uma das formas de obter filmes dopados é adicionar junto com o precursor de Zn um precursor do elemento dopante à solução inicial.

Quanto aos solventes, normalmente são utilizados álcoois com cadeias de até quatro carbonos. Para dissolver os sais inorgânicos o solvente deve ter uma constante dielétrica elevada. Os álcoois possuem uma significativa constante dielétrica, e quanto menor a cadeia carbônica, mais elevada ela é. Porém também com a diminuição da cadeia carbônica diminui o ponto de ebulição (PE). Álcoois com um ou dois carbonos apresentam um ponto de ebulição bastante baixo (em torno 70°C), o que pode interferir no processo e exigir maior controle. É necessário buscar uma combinação dessas propriedades na seleção do solvente, adequada às condições de cada processo. Os álcoois utilizados de maneira mais ampla são metanol (PE =

64,7°C; cte dielétrica = 32,35), etanol (PE = 78,3°C; cte dielétrica = 25), isopropanol (PE = 82,2°C; cte dielétrica = 18,62), 1 e 2-butanol (PE = 117°C; cte dielétrica = 17,8 e PE = 99,5°C; cte dielétrica = 15,8, respectivamente) e metoxietanol (PE = 124,6°C; cte dielétrica = 16,9) e, menos frequentemente, etilenoglicol. Os mais utilizados são etanol e isopropanol. Podem também ser utilizados aditivos para auxiliar na dissolução dos precursores, formação de sols estáveis e polímeros para formação de filmes, como o PVB [12, 13].

Diversos parâmetros têm influência nas características do filme formado [12]:

- Escolha dos precursores e suas concentrações, solventes e aditivos e inclusão de elemento dopante;
- Temperatura aplicada na formação do sol, tempo de envelhecimento e pH da solução;
- Temperatura e tempo de tratamento térmico.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Procedimento Experimental – Produção das amostras

Foram preparadas soluções de concentração 0,2M utilizando-se como precursor de Zn o nitrato de zinco hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ P.A. Vetec) e de Al o nitrato de alumínio nonahidratado ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ P.A. Neon) em solvente isopropanol P.A. (Dinâmica).

As proporções de Al:Zn utilizadas foram de 0, 1, 3 e 5%, totalizando 4 soluções. À todas elas foi adicionado para auxiliar na formação dos filmes 10% em volume de solução de PVB em etanol (100g/L). As soluções foram agitadas por 10 minutos a 50°C para dissolução total dos precursores e homogeneização.

Na deposição dos filmes foi utilizado como substrato lâminas de vidro de microscópio de 18x18 mm, cuja composição, obtida por análise de fluorescência de raios-X (Equipamento marca Shimadzu, modelo XRF-1800), está apresentada na Tabela 2. A deposição dos filmes foi feita por *spin coating* (Marca MTI Corporation, modelo TC100 *Spin Coater*) através do gotejamento da solução (1 gota equivalendo a uma camada) e início do espalhamento da gota e formação de camada a 1600 rpm por 40 segundos; seguida de secagem, a cada camada depositada, em uma placa de aquecimento a 300°C por 10 minutos. Foram depositados filmes de 2, 5 e 8 camadas (Tabela 3).

Analito	Quantidade (Mol%)
SiO ₂	80.6406
CaO	13.1249
Na ₂ O	2.8630
MgO	1.5327
Al ₂ O ₃	0.9292
SO ₃	0.3288
Fe ₂ O ₃	0.2286
K ₂ O	0.2234
Rb ₂ O	0.0606
SrO	0.0542
ZrO ₂	0.0139

Tabela 2 - Composição obtida por FXR do vidro utilizado como substrato.

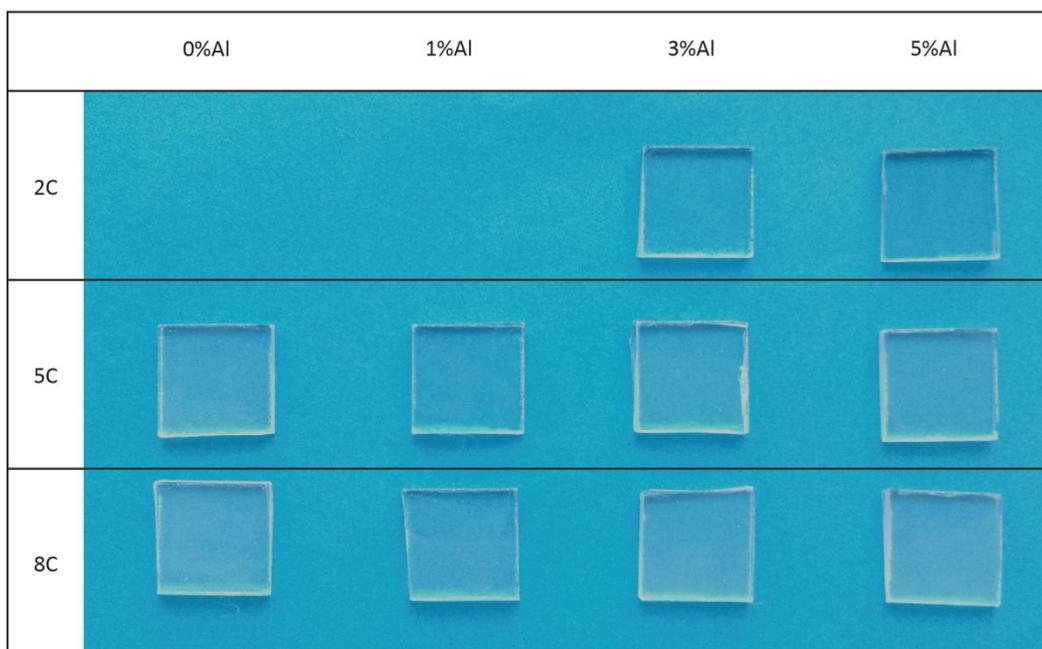


Tabela 3 - Amostras produzidas e tratadas termicamente a 400°C por 30 minutos. O código 2C refere-se a duas camadas, 5C a cinco camadas e 8C a oito camadas, respectivamente.

Os tratamentos térmicos (TTs) das amostras foram realizados em duas etapas. Inicialmente os filmes contendo 5 camadas (5C) e 3 ou 5% de alumínio foram submetidas aos TTs a 350, 400, 450 e 500°C por 30 minutos, com taxa de aquecimento 5°C/min, em atmosfera oxidante (ar) para definição da temperatura ideal de tratamento térmico, baseado nas características ópticas de reflexão de IR determinadas posteriormente.

Em um segundo momento, filmes contendo 2, 5 e 8 camadas (2C, 5C e 8C, respectivamente) das soluções com diferentes teores de alumínio (0, 1, 3 e 5% Al) foram tratadas termicamente a 400°C por 30 minutos (Tabela 3) com taxa de aquecimento 5°C/min, em atmosfera oxidante (ar).

Para análise qualitativa da microestrutura (fases presentes, grau de cristalinidade relativo entre amostras), uma porção de cada uma das quatro soluções obtidas contendo diferentes teores de alumínio foram secas em estufa e tratadas termicamente nas mesmas condições dos filmes (400°C, 5°C/min, 30 minutos de patamar), de modo que se obteve amostras em pó com microestrutura muito semelhante à dos filmes.

3.2 Caracterização

3.2.1 Espectroscopia UV/VIS/IR

Amostras dos filmes produzidos foram submetidas a espectroscopia na faixa de comprimento de onda entre 300 e 3000 nm, para análise de transmitância (%T). O equipamento utilizado foi CaryScan 7000 (Agilent).

3.2.2 Difração de Raios X (DRX)

As amostras em pó, contendo 0, 1, 3 e 5%Al foram submetidas à análise de DRX, no intervalo 2θ de 5° a 75° , com passo de $0,05^\circ/1s$, e fendas e janela de 1° e 20mm. O equipamento utilizado foi o X-Pert MTD da marca Phillips, com fonte de raios-X Cu- α .

3.2.3 Elipsometria

Para determinação da espessura das amostras foi utilizado o método de elipsometria. As amostras analisadas foram 5%Al, 2, 5 e 8 camadas. O equipamento utilizado foi o elipsômetro espectral SOPRA GES-5E.

3.2.4 Análises térmicas

Para detecção das faixas de temperatura onde ocorre eliminação de solvente, subprodutos da reação e da decomposição do polímero formador de filme foram realizadas análises termogravimétricas (TGA - Shimadzu TA 50) e de calorimetria exploratória (DSC – Netzsch Pegasus DSC 404 F1) das soluções contendo 3%Al e 5%Al, até 500°C , com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera oxidante (ar sintético). Para análise de DSC foram utilizados cadinhos de alumina, enquanto que nas análises de TGA foram utilizados cadinhos de platina.

Nas Tabelas 4, 5 e 6 foram calculadas as quantidades relativas em massa dos compostos presentes na solução e de ZnO:Al obtido ao final da reação para embasamento na análise dos resultados de TGA.

Nitrato de Zinco			Nitrato de Alumínio		
Composto	Massa molar (g/mol)	%m	Composto	Massa molar (g/mol)	%m
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	297,48	100%	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	375,13	100%

Zn	65,4	22%	Al	27	7,2%
NO ₃ 2x	124 g (62*2)	41,7%	NO ₃ 3x	186 g (62*3)	49,6%
H ₂ O 6x	108g (18*6)	36,3%	H ₂ O 9x	162 g (18*9)	43,2%

Tabela 4–Cálculos da quantidade relativa de cada composto presente no nitrato de zinco (esquerda) e nitrato de alumínio (direita).

Composto	Massa (g)	%m	Composto	massa	%m
Solução (Total)	8,6027	100%	H ₂ O	36,3%*6,57%	2,38%
Isopropanol	7,11	82,60%	Nitrato Al	0,0375	0,44%
Etanol	0,79	9,10%	Al	7,2%*0,44%	0,03%
PVB	0,1	1,20%	NO ₃	49,6%*0,44%	0,22%
Nitrato Zn	0,5652	6,57%	H ₂ O	43,2%*0,44%	0,19%
Zn	22%*6,57%	1,45%	NO ₃ Total	2,74% + 0,22%	2,96%
NO ₃	41,7%*6,57%	2,74%	H ₂ O Total	2,38% + 0,19%	2,57%

Tabela 6–Cálculos da quantidade relativa de cada composto presente em 10mL de solução 5%Al. Itens em cinza não somam aos 100% dosol.

Composto	Zn	ZnO	Composto	Al	AlO
em 0,95 mol	62,13	77,33g	em 0,05 mol	1,35g	2,15g
na amostra	0,1247g	0,1552g	na amostra	0,0025g	0,0040g
Massa total de ZnO:Al presente na amostra: 0,1592g, normalizada, 0,0185.					

Tabela 7–Cálculo da massa relativa de AZO na amostra 5%Al.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estrutura cristalina

Na Figura 7 está apresentado o difratograma das amostras em pó contendo 0, 1, 3 e 5% de Al. Todas as amostras apresentaram somente os picos característicos da Wurtzita, referentes aos planos (002), (100), (101), (102), (110), (103) e (112), indicando que a presença dos íons de alumínio na estrutura não produziu novas fases. Isso reforça a hipótese de que o alumínio entra na estrutura cristalina do ZnO e ocupa posições substitucionais ao Zn, para as quantidades de Al dopante estudadas.

A amostra com picos mais bem definidos e de maior intensidade foi a de ZnO puro, sem Al. As amostras contendo alumínio apresentaram picos de menor intensidade, diminuindo à medida que a quantidade de Al adicionado aumentou, demonstrando uma redução do grau de cristalinidade e/ou tamanho de grão médio do material com o aumento da quantidade de Al^{3+} na estrutura do ZnO.

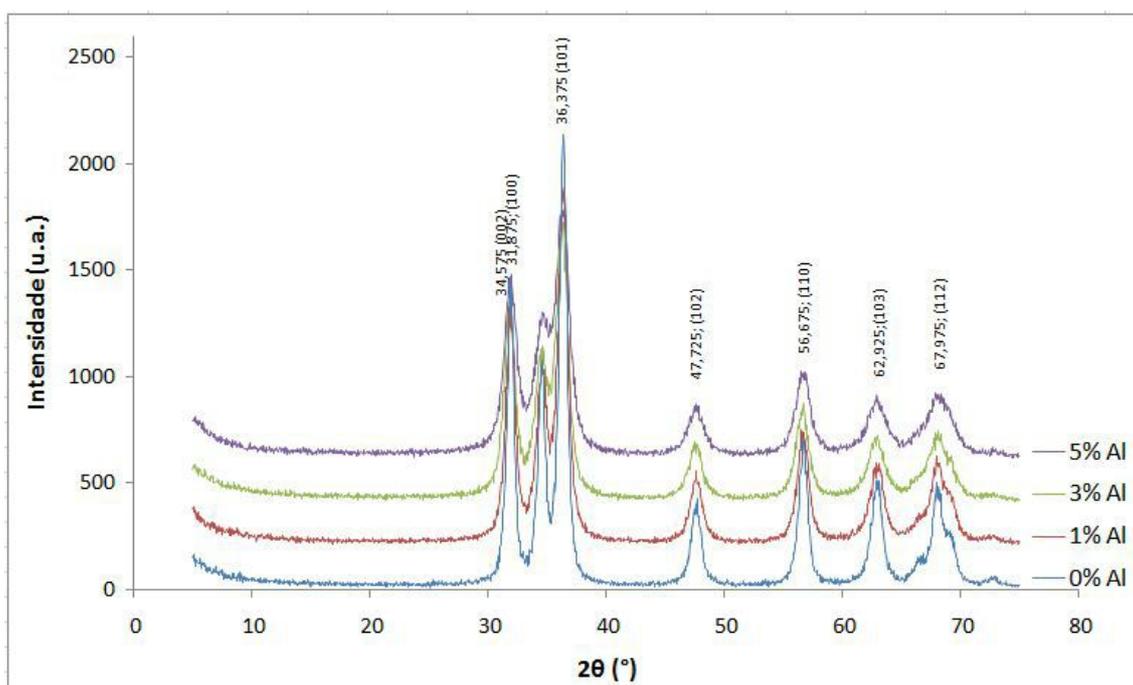


Figura 7 - Difratograma das amostras de ZnO puro e contendo 1%, 3% e 5% de Al, com TT a 400°C por 30 minutos; Rótulos no gráfico apresentando posição 2teta do pico e plano que o gerou.

4.2 Espessura dos filmes

Não foi possível definir a espessura dos filmes por elispometria pois apresentaram alta porosidade e/ou alta rugosidade e baixa densidade, condição na qual o método não é capaz de realizar essa medição

4.3 Análises térmicas

Na Figura 8 estão apresentados os resultados das análises de TG das soluções 3%Al e 5%Al, e nas Tabelas 7 e 8 estão calculadas as massas relativas de cada composto presentes na solução 5%Al.

Conforme os resultados de TGA as duas amostras, 3%Al e 5%Al perderam cerca de 90% da sua massa até aproximadamente 74°C. Esta perda significativa de massa pode estar associada à evaporação dos solventes presentes na amostra, isopropanol e etanol. A massa perdida observada no ensaio coincide com a calculada.

Ocorre ainda, mais uma perda de massa em torno de 100°C e outra a 200°C. A primeira supõe-se associada ao início da eliminação de água estrutural presente nos precursores, e a segunda, pelo início da eliminação do polímero adicionado (polivinilbutiral, PVB).

Há uma perda de massa constante a uma taxa mais lenta desde 100°C até aproximadamente 480°C, pela perda de gradativa de resíduos desses compostos e nitratos. Ou seja, a 400°C ainda podem existir pequenas quantidades de resíduos de polímero e nitratos na amostra e, mesmo a 480°C, não se chega à massa calculada do filme contendo somente Zn, O e Al.

Composto	%m	Composto	%m
Solução	100%	Al	0,03%
Isopropanol	82,60%	Zn	1,45%
Etanol	9,10%	NO ₃ Total	2,96%
PVB	1,20%	H ₂ O Total	2,57%

Tabela 7 - Quantidade em massa relativa calculada dos compostos presentes na solução 5%Al.

composto	ZnO	composto	AlO
m	0,1552g	m	0,0040g
Massa total de ZnO:Al presente na amostra: 0,1592g, normalizada, 0,0185.			

Tabela 8 - Massa relativa de AZO calculada presente na solução 5%Al.

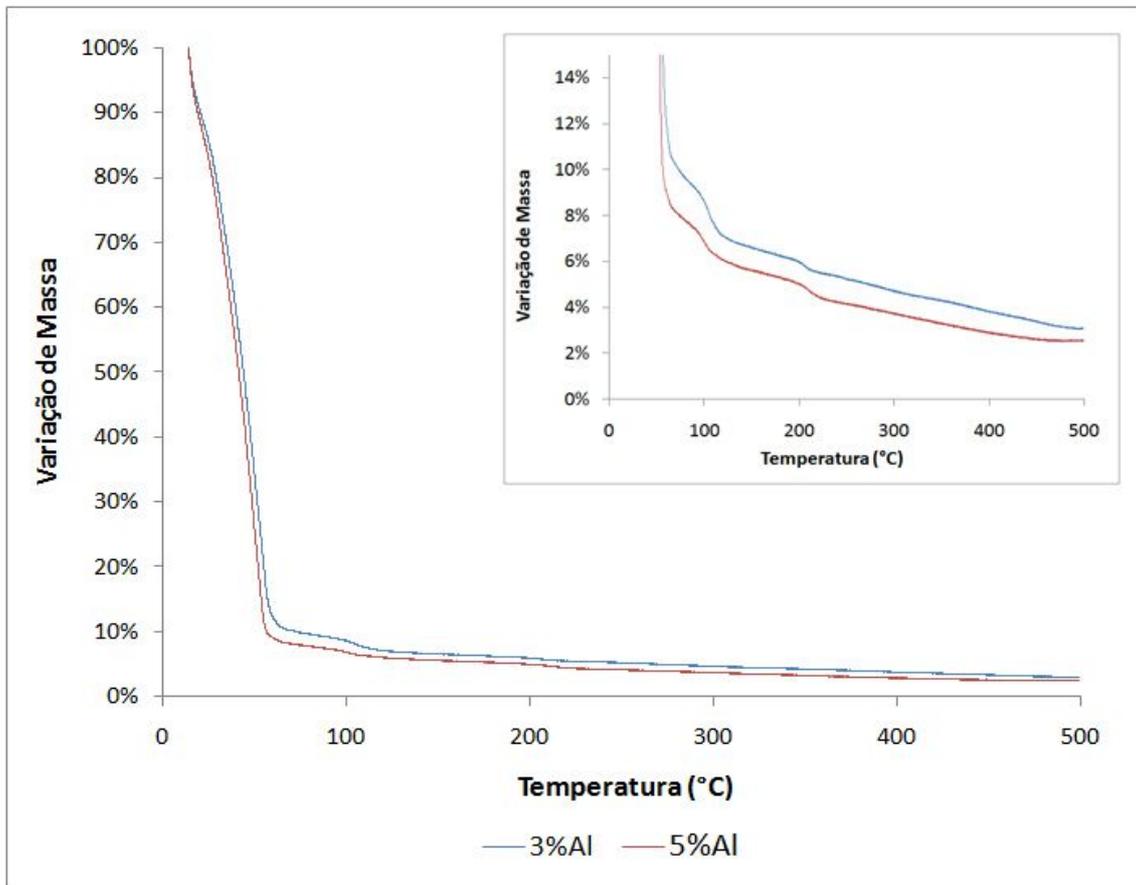


Figura 8 - Análise termogravimétrica das soluções contendo 3 % Al e 5 % Al. No canto superior direito ampliação do intervalo de 0 a 14% de variação de massa.

Através da análises dos resultados dos ensaios de calorimetria diferencial exploratória (DSC) apresentadas na Figura 9, identificou-se um pico endotérmico bastante significativo relativo à eliminação dos solventes em torno de 73°C, e picos exotérmicos relativos à eliminação de água estrutural e do polímero, a 100 e 200°C. São picos exotérmicos pois à medida que esses compostos evaporam formam-se ligações Metal-O-Metal no filme. No intervalo de aproximadamente 320°C a 460°C identificou-se um pico alargado e exotérmico, que possivelmente ocorre pela cristalização do filme. Na amostra contendo 3% de Al este pico é mais pronunciado.

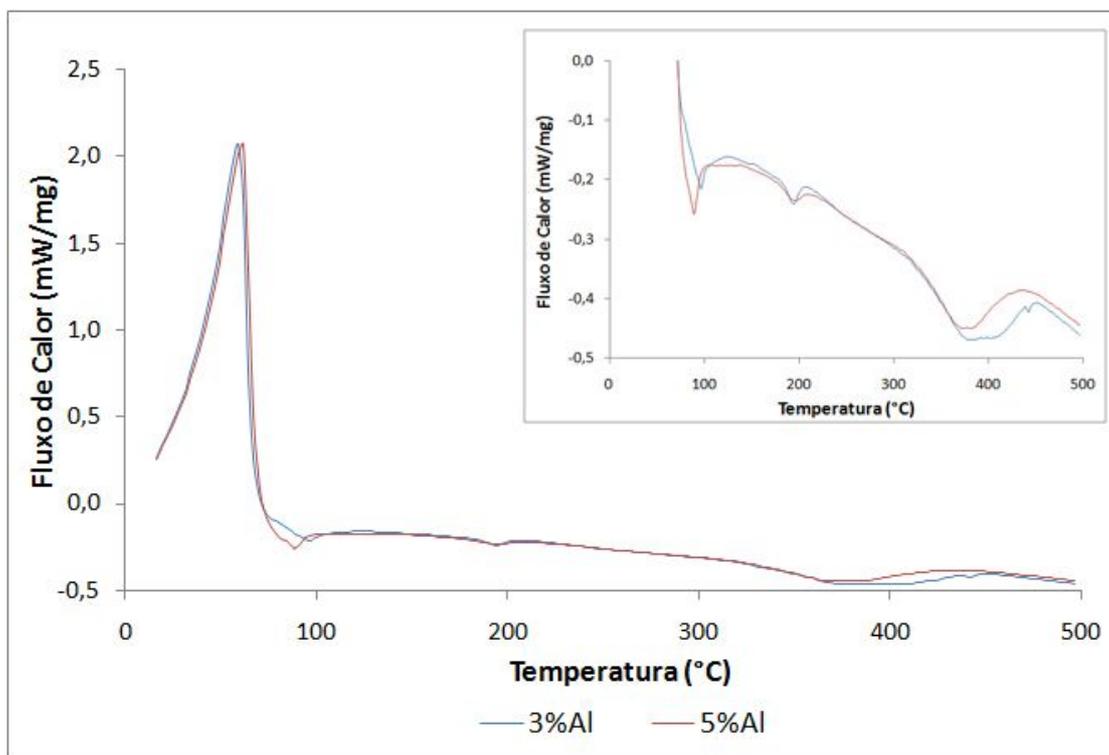


Figura 9 – Calorimetria exploratória diferencial das soluções contendo 3 % Al e 5 % Al. No canto superior direito ampliação do intervalo de -0,5 a 0 mW/mg do fluxo de calor.

4.4 Propriedades Ópticas

Os resultados de transmitância obtidos na etapa de determinação da temperatura de tratamento térmico ideal (Figura 10) apontaram para a temperatura de 400°C como aquela que produz amostras com menor transmitância na faixa IR.

As amostras tratadas termicamente a 400°C foram as que apresentaram maior reflexão de radiação no intervalo de 1100 a 2700nm, tanto para a amostra contendo 3% quanto para a amostra com 5%Al. As amostras tratadas termicamente a 500°C foram as que apresentaram menor ganho em refletância, seguidas pelas que foram queimadas a 450°C. Nas temperaturas de queima de 350°C e 400°C, as amostras 3%Al apresentaram maior refletância do que as contendo 5%Al, e nas temperaturas de 450°C e 500°C, as amostras contendo 5%Al apresentaram maior refletância no intervalo.

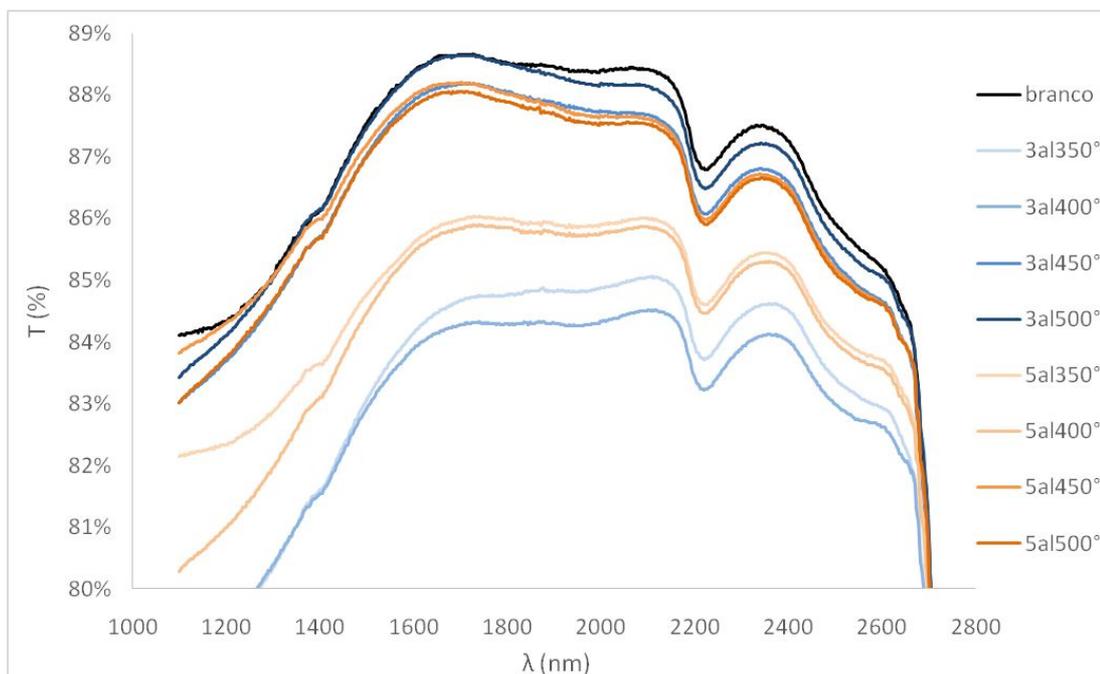


Figura 10 - Efeito da temperatura de tratamento térmico na transmitância dos filmes com 5 camadas das soluções com 3%Al e 5%Al.

Após a determinação da temperatura de tratamento térmico de 400°C, analisou-se a influência do número de camadas e da quantidade de alumínio adicionada. Na Figura 11 observa-se que as amostras com maior reflectância na faixa IR foram as contendo 3%Al, sendo a com 5 camadas a de maior reflectância acima de 1400nm. Abaixo de 1400 nm, a amostra contendo 8 camadas apresentou maior reflectância. A seguir, as amostras contendo 5%Al apresentaram valores de reflectância muito próximos entre os filmes obtidos com 5 (5C) ou 8 (8C) camadas para λ mais elevados. A amostra 8C apresentou maior reflexão abaixo de 1400nm, e com a diferença aumentando gradualmente com a redução de λ .

A amostra com 1%Al com a 8C apresentou maior reflectância do que a 5C em todo o intervalo analisado. Por fim as amostras 0%Al só apresentaram alguma reflexão abaixo de aproximadamente 1200nm. Todas as amostras apresentaram aumento de reflexão com a diminuição de λ .

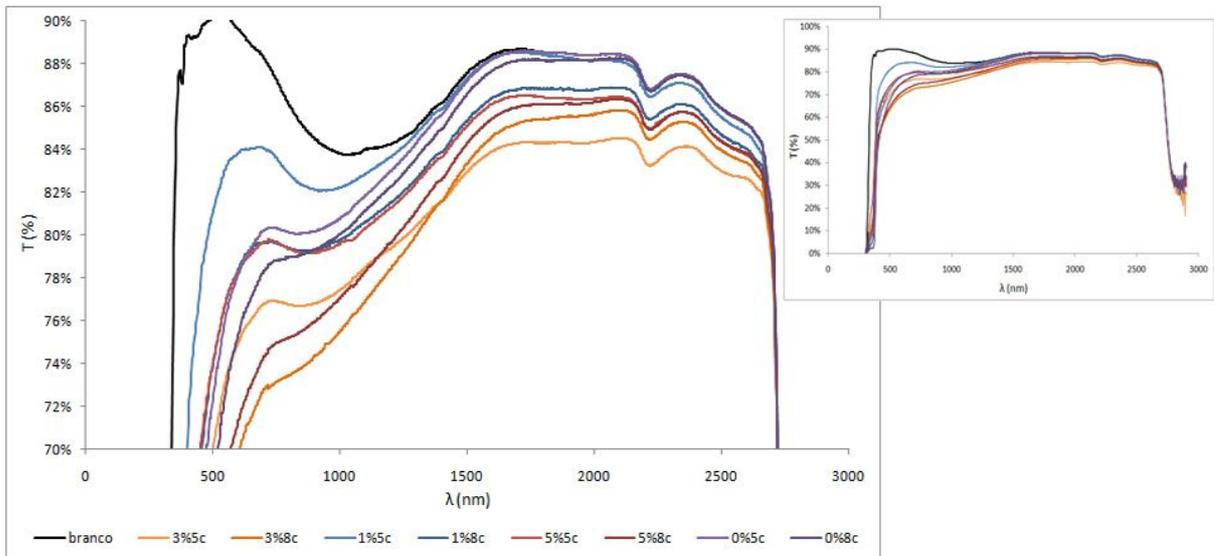


Figura 11 - Resultados de espectrofotometria de amostras de 5 e 8 camadas depositadas das soluções contendo 0%, 1%, 3% e 5% de Al, com TT a 400°C por 30 minutos. Maior no centro ampliação do intervalo de 70 a 90% T. No canto superior direito todo o intervalo de T.

No intervalo de 300 a 1400nm o aumento de reflexão esteve diretamente relacionado ao maior número de camadas nos filmes. A amostra com menor reflexão foi 1%Al - 5C, seguida pelas amostras 1%Al - 8C, 0%Al - 5C e 8C e, 5%Al - 5C, todas com resultados muito próximos. As amostras 5%Al - 8C e 3%Al - 5C e 8C, apresentaram maior reflexão no intervalo, sendo a última de maior refletância.

As amostras de filmes compostos por duas camadas apresentaram resultados idênticos ao branco e não foram incluídas nos resultados apresentados na Figura 11.

5 CONCLUSÕES

Foram produzidos filmes de ZnO dopado com Al com redução de transmitância de até 4% no intervalo de 1200 a 2700nm.

As amostras contendo 3%Al foram as de maior redução da transmitância no intervalo, e a de maior espessura apresentou pior reflexão. As amostras seguintes foram as 5%Al, que apesar do maior teor de alumínio apresentaram mais baixa cristalinidade, característica que reduz a reflexão de IR. As duas amostras com 5%Al, contendo 5 e 8 camadas, apresentaram resultados muito próximos.

Entre as amostras com adição de alumínio, aquelas com 1%Al foram as de menor redução em transmitância no IR, apesar da maior cristalinidade dos filmes em relação aos 3%Al e 5%Al. A amostra contendo 8C obteve pouquíssima reflexão no intervalo, e a amostra 5C, nenhuma, bem como as amostras contendo 0%Al.

A baixa ou nenhuma reflexão de IR dos filmes dopados pode estar relacionada à difusão de álcalis do substrato para o filme, principalmente o Na⁺, o que anularia parte do efeito da dopagem.

No espectro visível, os filmes apresentaram alto espalhamento da radiação incidente e bastante perda em transmitância, diretamente proporcional à espessura dos filmes. Além disso, tentativas de realizar análise de elipsometria acusaram muito baixa densidade dos filmes. As análises térmicas (TGA e DSC) demonstram que ocorre perda de massa em subprodutos de reação até em torno de 480°C, e que um pico exotérmico bastante alargado, possivelmente relativo à cristalização, inicia-se em torno de 320°C e vai até 460°C, aproximadamente.

Esses dados indicam que os filmes tratados termicamente a 400°C apresentam porosidade e baixa cristalinidade, além de conterem subprodutos não eliminados. Essas são características que comprometem a capacidade de reflexão de IR, e poderiam ser melhoradas elevando-se a temperatura de TT. No entanto, os filmes tratados termicamente acima de 400°C em estudo preliminar apresentaram piores resultados, apesar de mais elevada pureza, densidade e cristalinidade. Isso está de acordo com a hipótese da migração de álcalis do substrato para o filme, que é maior a temperaturas mais elevadas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Refinamento do estudo realizado no presente projeto em relação aos tempos e temperaturas de tratamento térmico;
- Testes com outros solventes e precursores na rota sol-gel utilizada;
- Estudo das propriedades dos filmes de AZO depositados sobre outros materiais transparentes;
- Estudo comparativo das propriedades do filme de AZO sobre o mesmo vidro com filme intermediário de barreira à migração de íons;
- Avaliação do efeito da incorporação de outros elementos dopantes doadores junto com o alumínio em filmes de ZnO, como boro e gálio.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LI GONG, Z. Highly transparent conductive and near-infrared reflective ZnO:Al thin films. *Vacuum* 84 (2010) 947–95. China.
- [2] Página Web Ar-Condicionado, Seção A História do ar-condicionado. <http://www.webarcondicionado.com.br/a-historia-do-ar-condicionado>
- [3] LAMPERT, M. C. Heat Mirror Coatings For Energy Conserving Windows. *Solar Energy Materials* 6 (1981) 1-41. EUA.
- [4] AL-KUHAILI M. F. Energy-saving transparent heat mirrors based on tungsten oxide–gold $WO_3/Au/WO_3$ multilayer structures. *Solar Energy* 86 (2012) 3183–3189. Arábia Saudita.
- [5] MOHELNIKOVA, J. Materials for reflective coatings of window glass applications. *Construction and Building Materials* 23 (2009) 1993–1998. República Tcheca.
- [6] JIN, P. Formation and characterization of TiO_2 thin films with application to a multifunctional heat mirror. *Applied Surface Science* 212–213 (2003) 775–781. Japão.
- [7] ANDERSSON, K. N. Zirconium nitride based transparent heat mirror coatings - preparation and characterization. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 32 (1994) 199-212. Suécia.
- [8] COLEMAN, V. A.; JAGADISH, C. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications. 1ª Edição. Camberra, AUS: Elsevier Science, 2006. 600 p.
- [9] CALLISTER Jr. W. D.; RETHWISCH, D. G. Materials Science and Engineering. 8ª Edição. EUA: John Wiley and Sons, Inc, 2009.
- [10] YOU, Q. Highly transparent and conductive Al-doped ZnO film synthesized by pulsed laser co-ablation of Zn and Al targets assisted by oxygen plasma. *Journal of Alloys and Compounds* 626 (2015) 415–420. China.
- [11] PULKER, H. K. Coatings on glass. 2ª Edição. Elsevier, 1999.
- [12] ZNAIDI, L. Sol-gel deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering B* 174 (2010) 18–30. França.
- [13] TARI, O. Sol-gel synthesis of ZnO transparent and conductive films: A critical approach. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 105 (2012) 179–186. Itália.