

**Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais**

**Edmar José Gasparoto Junior**

**Análise de filmes de óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_x$ ) produzidos pelo método de sputtering reativo com diferentes fluxos de oxigênio.**

**Bauru**  
**2025**

**Edmar José Gasparoto Junior**

**Análise de filmes de óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_x$ ) produzidos pelo método de sputtering reativo com diferentes fluxos de oxigênio.**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, sob orientação do Prof. Dr. José Humberto Dias Da Silva.

Orientador: Prof. Dr. José Humberto Dias Da Silva

**Bauru  
2025**

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE EDMAR JOSÉ GASPAROTO JUNIOR, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 24 de outubro de 2025, às 9h, no(a) Sala 1 da Seção Técnica de Pós-graduação da Faculdade de Ciências - Unesp/Bauru, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de EDMAR JOSÉ GASPAROTO JUNIOR, intitulada **Análise de filmes de óxido de molibdênio (MoOx) produzidos pelo método de sputtering reativo com diferentes fluxos de oxigênio**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA (Orientador(a) - Participação Presencial) do(a) Departamento de Física e Meteorologia / UNESP / Câmpus de Bauru - FC, Prof. Dr. ANDRE LUIS DE JESUS PEREIRA (Participação Presencial) do(a) Departamento de Física / Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Prof. Dr. LUIS FERNANDO DA SILVA (Participação Presencial) do(a) Departamento de Física / Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA

J95“

Junior, Edmar José Gasparoto

“Análise de filmes de óxido de molibdênio (MoOx) produzidos pelo método de sputtering reativo com diferentes fluxos de oxigênio.” / Edmar José Gasparoto Junior. -- Bauru, 2025

74 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências, Bauru

Orientador: José Humberto Dias da Silva

1. Filmes finos. 2. Molibdênio. 3. Sputtering reativo. 4. Difração de raios X.. 5. Óxidos Metálicos. I. Título.

## **Agradecimentos**

Primeiramente, expresso minha gratidão à minha família pelo constante apoio e paciência que sempre demonstraram ao longo desta jornada.

Também desejo agradecer ao Professor Dr. José Humberto Dias da Silva pela sua generosidade em me proporcionar oportunidades, pela confiança depositada em mim e pelos valiosos ensinamentos compartilhados ao longo da minha formação.

Aos amigos de laboratório, em especial ao Guilherme Capelin, Lucas Affonço e Erick, pela parceria, pelas discussões produtivas e pelas inúmeras ajudas que contribuíram de maneira significativa para a minha formação profissional. Suas colaborações em diferentes etapas foram indispensáveis.

Agradeço, ainda, às instituições e laboratórios que viabilizaram as caracterizações realizadas neste trabalho: ao Laboratório de Filmes Semicondutores da UNESP de Bauru, ao Laboratório de Plasmas e Processos do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (MEV-FEG) do Instituto de Química da UNESP de Araraquara, cujo suporte técnico e infraestrutura foram essenciais para o desenvolvimento desta pesquisa.

### Resumo

Filmes de óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_x$ ) são amplamente utilizados em dispositivos electrocrômicos, electrocatalíticos e como camadas transportadoras de elétrons em células solares. Neste estudo, investigaram-se as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas de filmes de  $\text{MoO}_x$  depositados por sputtering reativo. Os filmes foram crescidos em três séries de deposições com condições controladas de fluxo de oxigênio e tratamento térmico. Na primeira série, os filmes foram depositados com um fluxo de oxigênio fixo de 4,0 sccm, depositados a uma temperatura de 80 °C e tratados termicamente a diferentes temperaturas (150, 300, 450 e 600 °C). Na segunda série, o fluxo de oxigênio variou de 2,5 a 4,0 sccm, depositados a 80 °C, com os filmes tratados até 350 °C. Já na terceira série, o fluxo foi variado entre 2,5 e 4,5 sccm, com deposições realizadas a 300 °C. A fase  $\alpha\text{-MoO}_3$  só foi observada nesta terceira série, devido à maior temperatura de deposição. Difractogramas das duas primeiras séries revelaram que os filmes recém depositados não apresentavam picos de difração bem definidos, mas os tratados termicamente a partir de 300 °C apresentaram picos compatíveis com a estrutura ortorrômbica da fase  $\beta\text{-MoO}_3$ . A caracterização óptica mostrou valores de *bandgap* variando de 2,1 a 2,7 eV, dependendo das condições de deposição e tratamento térmico. A análise por microscopia eletrônica de varredura dos filmes da terceira série revelou que fluxos intermediários de oxigênio resultaram em superfícies mais uniformes e bem organizadas, ao passo que fluxos baixos e elevados levaram à formação de filmes com maior desordem. Espectros Raman realizados na terceira série de filmes confirmaram a presença de  $\alpha\text{-MoO}_3$ , com modos vibracionais característicos intensos em fluxos intermediários. Esses resultados evidenciam como o controle do fluxo de oxigênio e o tratamento térmico influenciam diretamente propriedades críticas dos filmes de  $\text{MoO}_x$ , como cristalinidade, *bandgap* óptico e uniformidade morfológica.

**Palavras-chave:** Óxido de Molibdênio,  $\text{MoO}_x$ , Sputtering Reativo, Difração de Raios X, Transmitância Óptica, *Bandgap*, Células Solares.

### Abstract

Molybdenum oxide ( $\text{MoO}_x$ ) films are widely used in electrochromic and electrocatalytic devices, as well as in solar cells as electron transport layers. In this study, the structural, morphological, and optical properties of  $\text{MoO}_x$  films deposited by reactive sputtering were investigated. The films were grown in three deposition series under controlled oxygen flow and thermal treatment conditions. In the first series, the films were deposited with a fixed oxygen flow of 4.0 sccm at a temperature of 80 °C and thermally treated at different temperatures (150, 300, 450, and 600 °C). In the second series, the oxygen flow varied from 2.5 to 4.0 sccm, with depositions carried out at 80 °C and subsequent thermal treatments up to 350 °C. In the third series, the oxygen flow ranged from 2.5 to 4.5 sccm, with depositions performed at 300 °C. The  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  phase was observed only in this third series, due to the higher deposition temperature. X-ray diffraction (XRD) patterns from the first two series revealed that the as-deposited films did not exhibit well-defined diffraction peaks, indicating low crystallinity. However, the films thermally treated at temperatures above 300 °C showed diffraction peaks consistent with the orthorhombic structure of the  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  phase. Optical characterization showed *bandgap* values ranging from 2.1 to 2.7 eV, depending on the deposition and annealing conditions. Scanning electron microscopy analysis of the third-series films revealed that intermediate oxygen flows resulted in more uniform and well-organized surfaces, whereas both lower and higher flows led to increased structural disorder. Raman spectra obtained from the third series confirmed the presence of  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ , with intense characteristic vibrational modes at intermediate oxygen flows. These results demonstrate that controlling the oxygen flow and thermal treatment directly influences critical properties of  $\text{MoO}_x$  films, such as crystallinity, optical bandgap, and morphological uniformity.

**Keywords:** Molybdenum Oxide,  $\text{MoO}_x$ , Reactive Sputtering, X-Ray Diffraction, Optical Transmittance, Bandgap, Solar Cells.

## Lista de abreviaturas e siglas

**DRX:** Difração de Raios X

**EDS:** Espectroscopia por Dispersão de Energia

**FWHM:** Full Width at Half Maximum (Largura Total na Meia Altura)

**GSAS:** General Structure Analysis System (Sistema Geral de Análise Estrutural)

**ICSD:** Inorganic Crystal Structure Database (Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas)

**KJL:** Kurt J. Lesker Company

**MEV:** Microscopia Eletrônica de Varredura

**MoO<sub>x</sub>:** Óxido de Molibdênio (com diferentes estados de oxidação)

**SEM:** Scanning Electron Microscopy (Microscopia Eletrônica de Varredura)

**scm:** Standard Cubic Centimeters per Minute (Centímetros Cúbicos Padrão por Minuto)

**UV-Vis:** Espectroscopia de Ultravioleta-Visível

$\chi^2$ : Chi quadrado, métrica para a qualidade do ajuste

**Rp:** Fator de concordância do refinamento

**Rwp:** Fator de concordância ponderado do refinamento

**T:** Temperatura

**Tamb:** Temperatura ambiente

## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>12</b>
2.1	OBJETIVOS GERAIS	12
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>13</b>
3.1	Método do Sputtering	13
3.2	Deposição de Filmes de Óxido de Molibdênio por Sputtering	13
3.3	Trióxido de Molibdênio ( $\text{MoO}_3$ )	14
3.4	Propriedades Gerais e Polimorfismo	14
3.5	Estrutura da Fase $\alpha$ - $\text{MoO}_3$	14
3.6	Estrutura da Fase $\beta$ - $\text{MoO}_3$	15
3.7	Estrutura das Fases $\epsilon$ - $\text{MoO}_3$ e h- $\text{MoO}_3$	15
3.8	Relevância do Método de Deposição e Estabilidade das Fases	16
3.9	Propriedades e Aplicações das Fases	16
3.10	Caracterização Estrutural	17
3.10.1	Difração de Raios X	17
3.10.2	Influência do Fluxo de Oxigênio	18
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>21</b>
4.1	Técnicas de Caracterização	21
4.1.1	Preparação e Caracterização dos Filmes Finos de $\text{MoO}_x$	21
4.1.2	Tratamento Térmico	24
4.1.3	Difratometria de Raios X (DRX)	25
4.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS	26
4.1.5	Espectroscopia UV-Vis	26
4.1.6	Espectroscopia Raman	28
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>30</b>
5.1	Análise dos Difractogramas de Raios X (DRX)	32
5.2	Segunda série de filmes	36
5.3	Terceira Série de filmes depositados	44
5.4	Comparação Geral das Três Séries de Deposição	65
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>66</b>

JUNIOR, E.J.G. Analysis of molybdenum oxide films ( $\text{MoO}_x$ ) produced by the reactive sputtering method with different oxygen fluxes. 2025. 74 p. Dissertation (Master in Materials Science and Technology) - UNESP, Faculty of Sciences, Bauru, 2025.

---

<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>68</b>
<b>APÊNDICE A – DETERMINAÇÃO DO ALARGAMENTO INSTRUMENTAL NO DRX USANDO ORIGIN E FUNÇÃO GAUSSIANA E RESUMO DOS RESULTADOS.</b> . . .	<b>71</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Filmes finos de óxidos metálicos têm recebido crescente atenção em diversas áreas da ciência e tecnologia devido à sua ampla gama de propriedades funcionais. Tais filmes podem apresentar condutividade elétrica variável, transparência óptica, atividade catalítica, sensibilidade a gases e estabilidade térmica, o que os torna atrativos para aplicações em eletrônica, optoeletrônica, sensores, dispositivos fotovoltaicos, armazenamento de energia e proteção de superfícies (ZHU et al., 2020; ZHENG et al., 2011; CASTRO et al., 2017). O controle sobre a estrutura, composição e morfologia desses materiais é essencial para otimizar seu desempenho nas mais diversas aplicações.

Entre as técnicas disponíveis para a produção de filmes finos, destaca-se o sputtering reativo, um método físico de deposição a vácuo que permite o crescimento de óxidos com alta pureza e aderência, além de espessura uniforme (OHRING, 2002). Nesta técnica, um alvo metálico é bombardeado por íons gerados em um plasma, geralmente de argônio, e o gás reativo (tipicamente oxigênio ou nitrogênio) é introduzido na câmara de deposição para formar compostos com os átomos ejetados do alvo. Ao variar o fluxo de oxigênio, por exemplo, é possível obter diferentes fases estequiométricas e subestequiométricas do mesmo óxido metálico, com propriedades físico-químicas específicas (YAHIA, 2020). Dessa forma, o sputtering reativo oferece um controle refinado das características finais do filme, sendo ideal para a engenharia de materiais com funcionalidades ajustadas (BOGAERTS, 2009; SMITH, 1995).

No caso dos óxidos de molibdênio ( $\text{MoO}_x$ ), o controle da estequiometria e das fases formadas é de particular interesse, pois essas fases apresentam características estruturais e eletrônicas marcadamente distintas. As formas mais comuns de  $\text{MoO}_x$  incluem o  $\text{MoO}_2$  (dióxido de molibdênio), um material condutor de natureza metálica, e o  $\text{MoO}_3$  (trióxido de molibdênio), um semiconductor tipo- $n$  com elevado bandgap óptico (em torno de 3,0 eV) e propriedades fotocatalíticas (PAVONI et al., 2023; ZHU et al., 2020; BUSCA, 1996). Fases intermediárias, como  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  e  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ , também podem se formar dependendo das condições de deposição, principalmente do fluxo de oxigênio durante o processo (DIETERLE; MESTL, 2002; SANTOS, 2023). A coexistência dessas fases em um único filme pode originar propriedades híbridas que ampliam o escopo de aplicações tecnológicas (AHMED, 2023; FERNÁNDEZ, 2022).

Com a crescente demanda por materiais eficientes e ambientalmente sustentáveis, o  $\text{MoO}_x$  tem sido amplamente estudado como camada ativa ou funcional em sensores de gás, eletrodos para baterias de íons-lítio, dispositivos eletrocromáticos, catalisadores e células solares (ZHENG et al., 2011; BRAGA, 2016; HUSSAIN et al., 2016). Seu uso em dispositivos optoeletrônicos é particularmente atrativo devido à transparência no visível e à possibilidade de modulação da condutividade elétrica conforme a estequiometria do material (KUMAR, 2023; LEE, 2022). Assim, compreender e controlar a formação das fases cristalinas do  $\text{MoO}_x$  é um passo fundamental

para o desenvolvimento de dispositivos de alto desempenho (WANG, 2021; CHANG et al., 2011).

Motivados por estas considerações, este trabalho espera contribuir para o avanço na compreensão dos mecanismos de formação de fases em filmes de  $\text{MoO}_x$ , bem como para o desenvolvimento de estratégias de síntese que permitam ajustar suas propriedades de forma racional. Dessa forma, este trabalho visa não apenas caracterizar os efeitos da variação do fluxo de oxigênio, mas também fornecer subsídios para o projeto de filmes com alto desempenho funcional em diversas áreas tecnológicas.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo investigar como diferentes fluxos de oxigênio impactam as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas dos filmes de  $\text{MoO}_x$  que foram depositados via sputtering reativo.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que o objetivo geral seja alcançado, foi necessário alcançar os seguintes objetivos específicos:

- Depositar filmes de  $\text{MoO}_x$  pelo método de sputtering reativo, explorando diferentes taxas de fluxo de oxigênio para avaliar sua influência nas propriedades dos filmes.
- Realizar caracterizações estruturais, morfológicas e químicas utilizando técnicas como difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), EDS, espectroscopia Raman e espectroscopia óptica.
- Investigar os efeitos do tratamento térmico na evolução estrutural, transição de fases, cristalinidade e propriedades ópticas dos filmes de  $\text{MoO}_x$ .
- Estudar a correlação entre as condições de deposição (fluxo de oxigênio e temperatura) e o desenvolvimento de fases cristalinas, uniformidade estrutural e propriedades ópticas dos filmes.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Método do Sputtering

O método de sputtering é uma técnica de deposição física de vapor (PVD) amplamente utilizada para a síntese de filmes finos. Ele consiste na ejeção de átomos da superfície de um alvo por meio do bombardeamento com íons. Esse processo ocorre dentro de uma câmara em vácuo, onde um gás inerte, geralmente argônio, é injetado. A câmara conta com dois eletrodos aos quais uma tensão é aplicada, criando uma diferença de potencial entre o cátodo (alvo) e o ânodo (porta substratos). Esse campo elétrico acelera os íons do gás em direção ao alvo, promovendo interações que resultam na ejeção de átomos do material-alvo (BOGAERTS, 2009; OHRING, 2002; SMITH, 1995).

Durante o processo, elétrons são emitidos do alvo devido às colisões dos átomos de argônio com a superfície polarizada. Esses elétrons, ao adquirirem energia suficiente, podem ionizar os átomos do gás por meio de colisões inelásticas, gerando íons positivos. O alvo funciona como o eletrodo negativo, enquanto os substratos e as paredes da câmara representam o eletrodo positivo. Os íons acelerados em direção ao alvo transmitem momento linear para os átomos do material, causando sua ejeção. Adicionalmente, as colisões geram elétrons secundários que auxiliam na sustentação do plasma, mantendo o processo ativo (SMITH, 1995).

### 3.2 Deposição de Filmes de Óxido de Molibdênio por Sputtering

O sputtering é amplamente utilizado para a deposição de filmes de óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) devido à sua versatilidade e alta capacidade de controle. A técnica permite a fabricação de filmes bem definidos, com grande área e excelente controle da espessura (ZHENG et al., 2011; YAO et al., 2014). O sputtering por RF (radiofrequência) destaca-se como a abordagem preferida para a deposição de filmes finos de óxido de molibdênio, pois proporciona uma taxa de crescimento rápida e controle da orientação cristalina (MOROSANU et al., 1997).

Na deposição de filmes de  $\text{MoO}_3$ , podem ser utilizados alvos de óxido de molibdênio ou de molibdênio metálico.

Além disso, Hussain e colaboradores (HUSSAIN et al., 2016) sintetizaram filmes atômica e finos de  $\alpha\text{-MoO}_3$  utilizando um alvo de molibdênio metálico em uma atmosfera reativa. A deposição realizada a 300 °C resultou em filmes cristalinos, enquanto a deposição a temperatura ambiente produziu filmes amorfos. Para melhorar a qualidade estrutural, o tratamento térmico pós-deposição é amplamente utilizado (CHANG et al., 2011).

Esses estudos demonstram que a deposição por sputtering é uma técnica robusta para a produção de filmes de  $\text{MoO}_3$  com propriedades ajustáveis. O controle de parâmetros como fluxo

de oxigênio, temperatura do substrato e densidade de potência desempenha um papel crucial na obtenção de fases específicas e na qualidade dos filmes depositados.

### 3.3 Trióxido de Molibdênio ( $\text{MoO}_3$ )

O trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) é um óxido multifuncional amplamente reconhecido por sua versatilidade estrutural e funcional. Suas propriedades físico-químicas únicas o tornam um material de grande interesse em diversas aplicações, incluindo dispositivos optoeletrônicos, catalisadores, sensores e sistemas de armazenamento de energia. Esse material é caracterizado por um rico polimorfismo, que depende diretamente das condições de síntese, como temperatura, pressão parcial de oxigênio e método utilizado (BORAH; MOSTAKO; SAIKIA, 2019; GONÇALVES; NOGUEIRA-COSTA; FERREIRA, 2021).

### 3.4 Propriedades Gerais e Polimorfismo

O  $\text{MoO}_3$  apresenta diferentes fases cristalinas devido à capacidade de seus íons constituintes reorganizarem-se em variadas configurações do octaedro básico  $\text{MoO}_6$ . Essas estruturas polimórficas incluem  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  (ortorrômbica),  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  (monoclínica),  $\epsilon$ - $\text{MoO}_3$  (monoclínica) e h- $\text{MoO}_3$  (hexagonal), sendo a fase  $\alpha$  a única termodinamicamente estável em temperatura ambiente. Essa estabilidade explica por que a maior parte das pesquisas concentra-se nessa fase (CASTRO et al., 2017).

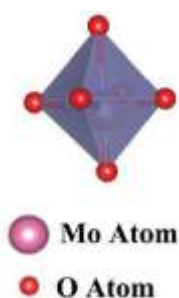


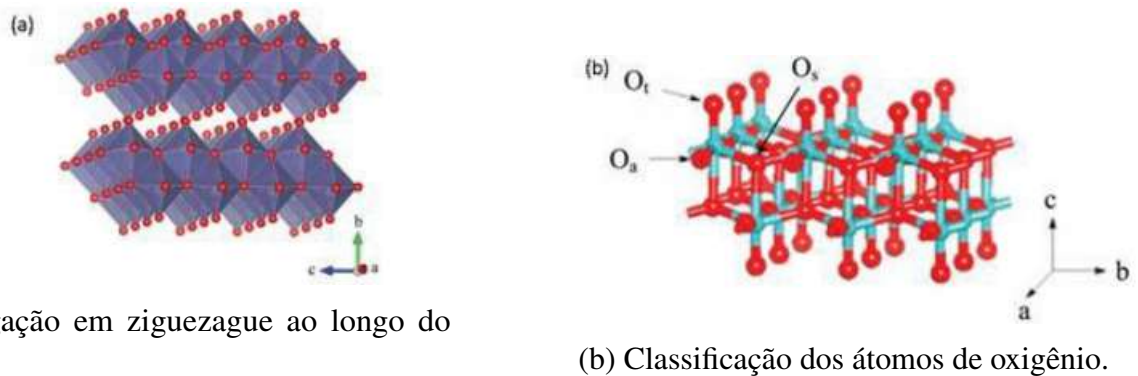
Figura 1 – Estrutura do octaedro  $\text{MoO}_6$ .

Fonte: Adaptado de Castro, I. A. et al, 2017.

### 3.5 Estrutura da Fase $\alpha$ - $\text{MoO}_3$

A fase  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  pertence ao grupo espacial  $\text{Pbnm}$  e apresenta um sistema cristalino ortorrômbico composto por camadas paralelas formadas por octaedros  $\text{MoO}_6$  distorcidos, conectados em ziguezague. Essas camadas são mantidas juntas por forças de Van der Waals, enquanto os octaedros internos são conectados por ligações covalentes e iônicas (Figura 5). Essa configuração permite a formação de morfologias lamelares e estruturas bidimensionais (CASTRO et al., 2017).

As ligações Mo-O variam em comprimento entre 1,67 Å e 2,33 Å, o que resulta em propriedades distintas. Ligações mais curtas possuem caráter covalente, enquanto as mais longas apresentam caráter iônico pronunciado. A organização única da fase  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  contribui para sua alta estabilidade térmica, transparência óptica e propriedades semicondutoras, tornando-a ideal para dispositivos optoeletrônicos (BUSCA, 1996; PAVONI et al., 2023).



(a) Ligação em ziguezague ao longo do plano.

(b) Classificação dos átomos de oxigênio.

Figura 2 – Estrutura cristalina da fase  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  elucidando a (a) ligação em ziguezague ao longo do plano e a (b) classificação dos átomos de oxigênio.

Fonte: Adaptado de Castro, I. A. et al., 2017.

### 3.6 Estrutura da Fase $\beta$ - $\text{MoO}_3$

A fase  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  é metaestável em temperatura ambiente e apresenta sistema cristalino monoclinico, pertencente ao grupo espacial P21c. Sua estrutura lembra a de uma perovskita, mas sem o átomo central A. Os octaedros  $\text{MoO}_6$  estão conectados pelos vértices nas três dimensões, formando um cubo distorcido (Figura 3). Quando aquecida acima de 350 °C, essa fase é transformada na fase  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ , devido à reorganização estrutural promovida pelo aumento de energia térmica (CASTRO et al., 2017; BORAH; MOSTAKO; SAIKIA, 2019).

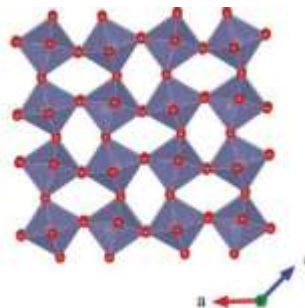


Figura 3 – Estrutura cristalina do octaedro  $\beta$ - $\text{MoO}_3$ .

Fonte: Adaptado de Castro, I. A. et al, 2017.

### 3.7 Estrutura das Fases $\epsilon$ - $\text{MoO}_3$ e h- $\text{MoO}_3$

A fase  $\epsilon$ - $\text{MoO}_3$  é monoclinica (grupo espacial P21m) e difere da fase  $\alpha$  devido à sua sequência de empilhamento. Inicialmente sintetizada sob condições extremas de alta temperatura

(700 °C) e alta pressão (60 kbar), essa fase é menos comum, mas apresenta características estruturais específicas que podem ser úteis em aplicações especializadas (CASTRO et al., 2017).

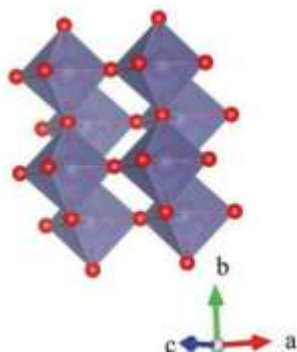


Figura 4 – Estrutura cristalina do octaedro  $\epsilon$ -MoO<sub>3</sub>.  
Fonte: Adaptado de Castro, I. A. et al, 2017.

A fase h-MoO<sub>3</sub> apresenta estrutura hexagonal formada por cadeias de octaedros MoO<sub>6</sub> conectadas ao longo do eixo c. Essa configuração cria túneis unidimensionais amplos, o que a torna promissora para aplicações em armazenamento de íons e sensores (CASTRO et al., 2017).

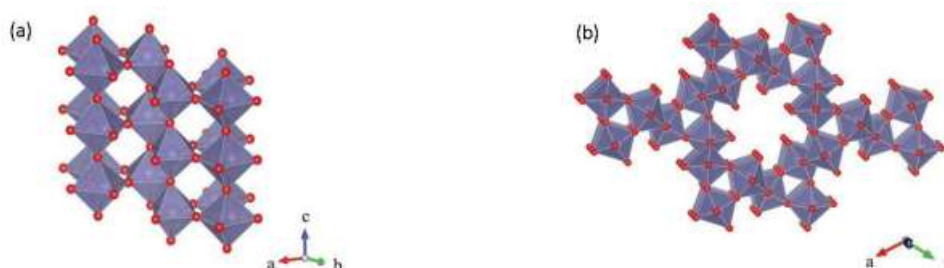


Figura 5 – Estrutura cristalina da fase h-MoO<sub>3</sub> elucidando a (a) ligação ao longo do eixo c e (b) formação de túneis ao longo deste eixo. .

Fonte: Adaptado de Castro, I. A. et al., 2017.

### 3.8 Relevância do Método de Deposição e Estabilidade das Fases

A escolha do método de síntese é crucial para determinar as propriedades finais do MoO<sub>3</sub>. O método de pulverização catódica (*sputtering*) é amplamente utilizado para a deposição de filmes finos de MoO<sub>3</sub>, pois permite um controle preciso sobre o fluxo de oxigênio e a temperatura. Fluxos baixos de oxigênio favorecem a formação de subóxidos, como Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, enquanto fluxos intermediários promovem a formação da fase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> com alta cristalinidade. Já fluxos elevados podem levar a filmes amorfos ou de baixa cristalinidade, dependendo das condições de deposição (PAVONI et al., 2023).

### 3.9 Propriedades e Aplicações das Fases

As diferentes fases de MoO<sub>3</sub> apresentam propriedades estruturais e eletrônicas distintas:

- $\alpha$ -**MoO<sub>3</sub>**: Estável em temperatura ambiente, possui *bandgap* entre 2,9 e 3,3 eV, sendo ideal para dispositivos optoeletrônicos (WANG et al., 2020).
- $\beta$ -**MoO<sub>3</sub>**: Metaestável, com *bandgap* entre 2,6 e 2,9 eV, usada em catalisadores e sensores específicos (PAVONI et al., 2023).
- **Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>**: Subóxido com *bandgap* entre 1,8 e 2,4 eV, adequado para aplicações em eletrodos e sensores de alta condutividade elétrica (BUSCA, 1996).

Essas propriedades tornam o MoO<sub>3</sub> um material altamente versátil, com aplicações que vão desde dispositivos optoeletrônicos até armazenamento de energia e catálise.

### 3.10 Caracterização Estrutural

#### 3.10.1 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) é uma poderosa ferramenta para coletar informações sobre a estrutura cristalina de materiais, especialmente em filmes finos. Essa técnica é amplamente utilizada na ciência dos materiais para investigar os arranjos atômicos e moleculares em diversas aplicações. A DRX possui a vantagem de ser não destrutiva e relativamente simples de empregar, tornando-se essencial para a caracterização de materiais (CULLITY; STOCK, 2001).

No contexto de filmes finos depositados pelo método de *sputtering*, a difração de raios X permite avaliar a cristalografia e identificar as fases presentes no material. Essa caracterização é fundamental, por exemplo, no desenvolvimento de células solares orgânicas baseadas em materiais semicondutores, como o MoO<sub>3</sub>, que é explorado na literatura, mas ainda carece de melhorias em eficiência.

A difração de raios X baseia-se na interferência construtiva que ocorre quando os raios X atingem planos cristalográficos em ângulos específicos. Os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda na faixa de 0,5 a 2,5 Å, o que é comparável ao espaçamento atômico em sólidos cristalinos (CULLITY; STOCK, 2001). Devido a essa dimensão atômica, os raios X, ao interagir com materiais, podem sofrer difração sob condições específicas.

Quando um feixe de raios X penetra em uma substância cristalina, ele é espalhado em várias direções pelos átomos do cristal. Em algumas direções, ocorre interferência destrutiva, resultando em mínimos de intensidade, enquanto em outras ocorre interferência construtiva, produzindo máximos de intensidade. Esse fenômeno de espalhamento e interferência fornece informações sobre a estrutura cristalina do material, que podem ser interpretadas a partir dos picos de difração gerados (CALLISTER; RETHWISCH, 2010).

Para a análise, um feixe de raios X com alta energia e comprimento de onda curto, próximo ao espaçamento atômico ( $\sim 1$  Å), é direcionado sobre a amostra. A radiação espalhada

pelos átomos pode interferir construtivamente ao incidir sobre planos cristalográficos paralelos, gerando picos de difração em ângulos bem definidos (CALLISTER; RETHWISCH, 2010). Esse comportamento é descrito pela Lei de Bragg, expressa na Equação 3.1:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.1)$$

Onde:

- $n$  é um número inteiro,
- $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,
- $d_{hkl}$  é a distância interplanar,
- $\theta$  é o ângulo.

Os planos cristalográficos são definidos pelos *índices de Miller* ( $h, k, l$ ), que representam as famílias de planos na estrutura do cristal. Quando as condições da Lei de Bragg são satisfeitas, ocorre a interferência construtiva, resultando nos picos de difração observados no espectro.

A Figura 6 ilustra o fenômeno da reflexão de raios X em planos cristalográficos, onde a diferença de caminho entre as ondas refletidas é um múltiplo inteiro do comprimento de onda.

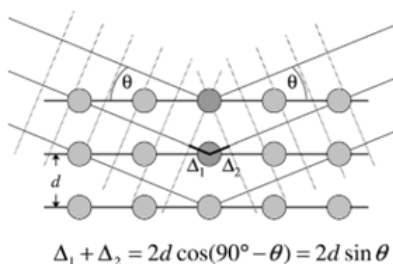


Figura 6 – (BIRKHOLZ, 2006): Visualização da geometria do arranjo cristalino para aplicação da equação de Bragg. O máximo de intensidade espalhada é observado apenas quando a diferença de caminho óptico entre as ondas refletidas corresponde a um múltiplo inteiro do comprimento de onda incidente  $\lambda$ .

Dessa forma, a difração de raios X é essencial para identificar as fases cristalinas, calcular a distância interplanar e estudar as propriedades estruturais de filmes finos depositados por métodos como o *sputtering*. A combinação da DRX com outras técnicas permite obter uma caracterização abrangente, essencial para otimizar materiais e suas aplicações tecnológicas.

### 3.10.2 Influência do Fluxo de Oxigênio

A formação das fases de óxidos de molibdênio ( $\text{MoO}_x$ ) é altamente influenciada pelo fluxo de oxigênio empregado durante a deposição e pelas condições de tratamento térmico subsequentes.

### Influência do Fluxo de Oxigênio

- **Fluxos baixos (< 2,5 sccm):** Nessas condições, há uma tendência à formação de subóxidos, como  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ , devido à deficiência de oxigênio durante o processo de deposição. Essas fases apresentam menor estequiometria e características eletrônicas distintas em comparação à fase totalmente oxidada (BUSCA, 1996; PAVONI et al., 2023).
- **Fluxos intermediários (3,0–3,5 sccm):** Este intervalo favorece a formação da fase ortorrômbica  $\alpha\text{-MoO}_3$ , caracterizada por uma boa cristalinidade. A fase  $\alpha\text{-MoO}_3$  é composta por octaedros de  $\text{MoO}_6$  organizados em uma estrutura em zigue-zague, formando bicamadas fracamente ligadas entre si por forças de Van der Waals, o que facilita a formação de filmes com alta qualidade estrutural (CASTRO et al., 2017).
- **Fluxos elevados (> 4,0 sccm):** Altos fluxos de oxigênio podem resultar em filmes com menor cristalinidade ou até mesmo amorfos, devido ao excesso de oxigênio que pode perturbar a organização cristalina durante a deposição. Filmes nessas condições apresentam menor definição de picos no difratograma de raios-X, sugerindo uma desordem estrutural significativa (BUSCA, 1996).

### Influência do Tratamento Térmico

O tratamento térmico é um parâmetro fundamental para promover transições de fase e melhorar a organização estrutural dos filmes de  $\text{MoO}_x$ .

- **Temperaturas acima de 300 °C:** Tratamento térmico a temperaturas superiores a 300 °C favorecem a formação da fase  $\alpha\text{-MoO}_3$ , que é a forma mais estável do trióxido de molibdênio. Estudos indicam que a transição da fase  $\beta\text{-MoO}_3$  para  $\alpha\text{-MoO}_3$  ocorre em temperaturas de deposição acima de 350 °C, especialmente quando a atmosfera de deposição é pobre em oxigênio (PAVONI et al., 2023; CASTRO et al., 2017).
- **Organização estrutural:** O tratamento térmico reduz a concentração de defeitos e vacâncias de oxigênio, melhorando a organização estrutural dos filmes. Em temperaturas entre 350 °C e 400 °C, observa-se a coexistência das fases  $\alpha\text{-MoO}_3$  e  $\beta\text{-MoO}_3$ , enquanto a fase  $\beta$  predomina em temperaturas inferiores a 350 °C (HUSSAIN et al., 2016; CHANG et al., 2011).

Portanto, o ajuste preciso do fluxo de oxigênio durante a deposição e a aplicação de tratamento térmico adequado são fundamentais para controlar a formação das diferentes fases de  $\text{MoO}_x$ , permitindo a obtenção de filmes com propriedades específicas desejadas para diversas aplicações tecnológicas.

### Aplicações Tecnológicas

As propriedades únicas dos óxidos de molibdênio ( $\text{MoO}_x$ ) tornam-nos adequados para diversas aplicações:

- **Dispositivos Optoeletrônicos:** A alta transparência óptica e estabilidade térmica do  $\alpha\text{-MoO}_3$  o tornam ideal para fotodetectores e células solares. Em particular, filmes finos de  $\text{MoO}_3$  têm sido utilizados como camadas transportadoras de buracos em células solares orgânicas, melhorando a eficiência e a estabilidade desses dispositivos (GONÇALVES; NOGUEIRA-COSTA; FERREIRA, 2021).
- **Fotocatálise:** A capacidade de absorver luz na região UV-visível permite sua aplicação na degradação de poluentes ambientais. Nanoestruturas de  $\alpha\text{-MoO}_3$  têm demonstrado eficiência na fotodegradação de corantes orgânicos, destacando seu potencial em processos de purificação de água (BORTOTI, 2019).
- **Sensores e Eletrodos:** Subóxidos como  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  são promissores para aplicações que exigem alta condutividade elétrica. Além disso, filmes de  $\text{MoO}_3$  têm sido explorados como materiais eletrocromáticos e sensores de gás, devido às suas propriedades de mudança de cor e sensibilidade a diferentes gases (SILVA, 2016).

- **Células Solares de Perovskita**

O trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) tem sido amplamente utilizado como camada de transporte de buracos (HTL) em células solares de perovskita, contribuindo significativamente para a melhoria da eficiência e estabilidade desses dispositivos. Sua alta transparência óptica e o alinhamento adequado dos níveis de energia facilitam a extração eficiente de cargas, resultando em melhor desempenho das células solares (SIVADAS; BHATIA; NAIR, 2021).

Estudos indicam que o  $\text{MoO}_3$ , devido à sua elevada função trabalho, forma uma interface favorável com a camada de perovskita, promovendo a coleta eficiente de buracos e minimizando as perdas por recombinação. Além disso, sua natureza inorgânica confere maior estabilidade térmica e ambiental às células solares, em comparação com materiais orgânicos tradicionalmente utilizados como HTL.

Por exemplo, pesquisas demonstraram que a incorporação de  $\text{MoO}_3$  como camada de transporte de buracos em células solares de perovskita resultou em eficiências de conversão de energia superiores a 21%, mantendo a estabilidade do dispositivo sob condições ambientais adversas (SIVADAS; BHATIA; NAIR, 2021).

Portanto, a utilização de  $\text{MoO}_3$  como HTL em células solares de perovskita representa uma estratégia promissora para o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos de alta eficiência e durabilidade.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Técnicas de Caracterização

#### 4.1.1 Preparação e Caracterização dos Filmes Finos de MoO<sub>x</sub>

Os filmes finos de óxido de molibdênio (MoO<sub>x</sub>) foram preparados pelo método de sputtering reativo, uma técnica amplamente utilizada para a deposição de filmes finos devido ao seu alto controle sobre a composição e microestrutura do material. O alvo utilizado foi de molibdênio metálico com 99,99% de pureza da empresa Kurt J. Lesker Company, posicionado a 70 mm de distância do plasma. A deposição foi realizada em um sistema de sputtering da marca Kurt J. Lesker Company (Figura 7), com adaptações, localizado no laboratório multiusuário da UNESP de Bauru.



Figura 7 – Sputtering da marca Kurt J. Lesker Company utilizado para as deposições dos filmes de MoO<sub>x</sub>.

Antes da deposição, os substratos (vidro e sílica) foram previamente limpos e preparados por meio de ultrassonificação em acetona, etanol e água destilada, seguida de secagem com ar comprimido, assegurando a completa remoção de impurezas e favorecendo a adesão dos filmes.

As condições gerais de deposição foram definidas como:

- Pressão base no sistema:  $5,0 \times 10^{-6}$  Torr;
- Pressão de trabalho:  $4,0 \times 10^{-3}$  Torr;

- Fluxo de argônio (Ar): 20 sccm;

- Potência de RF: 75 W.

Neste estudo, os filmes finos de  $\text{MoO}_x$  foram organizados em três séries, variando o fluxo de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) e as condições de tratamento térmico.

A nomenclatura utilizada para identificar os filmes segue a fórmula:

$$Si-FLi-TSmm-TTnnn \quad (4.1)$$

onde:

- *Si* indica a série do filme ( $i = 1, 2$  ou  $3$ );
- *FLi* representa o fluxo de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) durante a deposição, em sccm;
- *TSmm* refere-se à temperatura de deposição, em  $^{\circ}\text{C}$ ;
- *TTnnn* indica a temperatura do tratamento térmico aplicado após a deposição, em  $^{\circ}\text{C}$  (caso não tenha sido realizado, é indicado como TT0).

Na primeira série, os filmes foram depositados a  $80^{\circ}\text{C}$  com fluxo de oxigênio fixo de 4,0 sccm e submetidos a tratamentos térmicos progressivos:

- **S1-FL4-TS80-TT150-600**, com fluxo de 4,0 sccm e tratamentos térmicos em 150, 300, 450 e  $600^{\circ}\text{C}$ .

Na segunda série, os filmes foram depositados na mesma temperatura, mas com fluxos de oxigênio distintos:

- **S2-FL2.5-TS80-TT250-350**, com fluxo de 2,5 sccm;
- **S2-FL3.0-TS80-TT250-350**, com fluxo de 3,0 sccm;
- **S2-FL3.5-TS80-TT250-350**, com fluxo de 3,5 sccm;
- **S2-FL4.0-TS80-TT250-350**, com fluxo de 4,0 sccm.

Na terceira série, os filmes foram depositados a  $300^{\circ}\text{C}$ , variando-se o fluxo de oxigênio conforme abaixo:

- **S3-FL2.5-TS300-TT0**, com fluxo de 2,5 sccm;
- **S3-FL3.0-TS300-TT0**, com fluxo de 3,0 sccm;

- **S3-FL3.5-TS300-TT0**, com fluxo de 3,5 sccm;
- **S3-FL4.0-TS300-TT0**, com fluxo de 4,0 sccm;
- **S3-FL4.5-TS300-TT0**, com fluxo de 4,5 sccm.

Tabela 1 – Parâmetros de deposição e tratamento térmico dos filmes de  $\text{MoO}_x$  para as três séries de amostras.

Série	Código KL	Filme	Fluxo de $\text{O}_2$ (sccm)	Tempo (min)	Temp. Deposição ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temp. Tratamento ( $^{\circ}\text{C}$ )
1 <sup>a</sup>	KL863	S1-FL4-TS80-TT0	4,0	180,0	80	0
1 <sup>a</sup>	KL863	S1-FL4-TS80-TT150	4,0	180,0	80	150
1 <sup>a</sup>	KL863	S1-FL4-TS80-TT300	4,0	180,0	80	300
1 <sup>a</sup>	KL863	S1-FL4-TS80-TT450	4,0	180,0	80	450
1 <sup>a</sup>	KL863	S1-FL4-TS80-TT600	4,0	180,0	80	600
2 <sup>a</sup>	KL864	S2-FL2.5-TS100-TT250	2,5	10,0	100	250
2 <sup>a</sup>	KL864	S2-FL2.5-TS100-TT300	2,5	10,0	100	300
2 <sup>a</sup>	KL864	S2-FL2.5-TS100-TT350	2,5	10,0	100	350
2 <sup>a</sup>	KL866	S2-FL3.0-TS80-TT250	3,0	34,0	80	250
2 <sup>a</sup>	KL866	S2-FL3.0-TS80-TT300	3,0	34,0	80	300
2 <sup>a</sup>	KL866	S2-FL3.0-TS80-TT350	3,0	34,0	80	350
2 <sup>a</sup>	KL867	S2-FL3.5-TS80-TT250	3,5	40,0	80	250
2 <sup>a</sup>	KL867	S2-FL3.5-TS80-TT300	3,5	40,0	80	300
2 <sup>a</sup>	KL867	S2-FL3.5-TS80-TT350	3,5	40,0	80	350
2 <sup>a</sup>	KL868	S2-FL4.0-TS80-TT250	4,0	45,0	80	250
2 <sup>a</sup>	KL868	S2-FL4.0-TS80-TT300	4,0	45,0	80	300
2 <sup>a</sup>	KL868	S2-FL4.0-TS80-TT350	4,0	45,0	80	350
3 <sup>a</sup>	KL873	S3-FL2.5-TS300-TT0	2,5	26,0	300	0
3 <sup>a</sup>	KL874	S3-FL3.0-TS300-TT0	3,0	24,0	300	0
3 <sup>a</sup>	KL875	S3-FL3.5-TS300-TT0	3,5	33,5	300	0
3 <sup>a</sup>	KL876	S3-FL4.0-TS300-TT0	4,0	27,5	300	0
3 <sup>a</sup>	KL877	S3-FL4.5-TS300-TT0	4,5	31,0	300	0

Todas as amostras foram depositadas utilizando potência constante de 75 W.



Figura 8 – Filmes de  $\text{MoO}_x$  depositados da 2<sup>o</sup> série.



Figura 9 – Filmes de  $\text{MoO}_x$  depositados da 3<sup>o</sup> série.

A área média dos filmes é de aproximadamente  $1,3 \text{ cm}^2$ .

#### 4.1.2 Tratamento Térmico

O tratamento térmico foi realizado em um forno modelo EDG 3P-S, localizado no laboratório de filmes semicondutores da UNESP de Bauru. O objetivo dos tratamentos foi promover transições de fase, aumentar a cristalinidade dos filmes e ajustar suas propriedades ópticas e estruturais.



Figura 10 – Forno modelo EDG 3P-S

- **1ª Série (S1-FL4-TS80-TT150-600):** Tratamentos realizados em etapas sucessivas de 1 hora a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento ajustada para  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .
- **2ª Série (S2-FL2.5-4.0-TS80-TT250-350):** Tratamentos térmicos a temperaturas fixas de  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , mantendo a mesma taxa de aquecimento da 1ª série ( $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ).
- **3ª Série (S3-FL2.5-4.5-TS300-TT0):** Não submetida a tratamentos térmicos adicionais.

Os tratamentos foram realizados em atmosfera ambiente, permitindo o crescimento das fases  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  e  $\text{MoO}_3$ , dependendo do fluxo de oxigênio e da temperatura aplicada (BORAH; MOSTAKO; SAIKIA, 2019).

### 4.1.3 Difratomia de Raios X (DRX)

A caracterização estrutural dos filmes depositados foi realizada por difratometria de raios X (DRX), uma técnica essencial na ciência dos materiais para a identificação de compostos cristalinos, análise das estruturas cristalinas e determinação de parâmetros importantes, como tamanho de cristalito e microdeformações. A difração de raios X permite a identificação das fases presentes, a determinação dos parâmetros de rede e a avaliação da cristalinidade dos filmes, sendo amplamente empregada para investigar as propriedades estruturais dos filmes de  $\text{MoO}_x$  (CULLITY; STOCK, 2001).

Os dados experimentais foram obtidos utilizando um difratômetro da marca Rigaku, modelo D/MAX 2100/PC, localizado na central de laboratórios da UNESP em Bauru. O equipamento opera com radiação  $\text{Cu-K}_\alpha$  ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ), com um filtro de níquel para eliminação da radiação  $\text{Cu-K}_\beta$ . As condições operacionais foram ajustadas para um potencial de aceleração de 40 kV e uma corrente de 20 mA. Foi utilizada uma fenda com abertura de 10 mm para garantir a uniformidade do feixe.

A varredura foi realizada na configuração  $\theta - 2\theta$ , cobrindo uma faixa angular de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , com uma velocidade de  $2^\circ/\text{min}$  e passo de  $0,02^\circ/\text{min}$ . Para minimizar interferências de picos indesejados, os filmes foram depositados sobre substratos de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) previamente tratados.

Os dados obtidos foram analisados utilizando o software GSAS (General Structure Analysis System) e HighScore X'pert, com base em informações de bases de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Os refinamentos estruturais permitiram identificar as fases predominantes ( $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  e  $\text{MoO}_3$ ), bem como calcular parâmetros de rede e o tamanho médio dos cristalitos. Este método revelou informações importantes sobre a evolução estrutural dos filmes em função dos parâmetros de deposição e tratamento térmico.



Figura 11 – Difratorômetro Rigaku, D/MAX-2100PC utilizado para as análises.

#### 4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS

As análises morfológicas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de Raios X com dispersão de energia (FEI, HELIOS Nano-Lab 600i) no Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

A composição química foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), com foco na razão Mo/O. Essa técnica forneceu informações cruciais sobre a uniformidade dos filmes e a influência do fluxo de O<sub>2</sub> na deposição.

#### 4.1.5 Espectroscopia UV-Vis

As medidas de transmitância e refletância dos filmes finos de MoO<sub>x</sub> foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Lambda 1050 UV/Vis/NIR, localizado no laboratório multiusuário da Unesp de Bauru. Este equipamento é equipado com feixe e monocromador duplo, garantindo alta precisão e confiabilidade nos dados coletados. A configuração do sistema permite a aquisição de espectros em um amplo intervalo espectral, cobrindo de 200 nm a 1800 nm, abrangendo a região ultravioleta, visível e infravermelho próximo.

O método de feixe duplo utilizado no equipamento envolve a divisão do feixe inicial em dois: um interage diretamente com a amostra, enquanto o outro, chamado de feixe de referência, é captado pelo detector sem interação com a amostra. Essa configuração permite reduzir os erros associados à instabilidade da fonte de luz, fornecendo dados precisos sobre as propriedades ópticas dos filmes. Para as medidas de absorvância, os parâmetros de varredura foram ajustados para 141 nm/min.



Figura 12 – Equipamento FEI HELIOS Nano-Lab 600i utilizado no trabalho.

Os espectros obtidos foram analisados para determinar o bandgap óptico ( $E_g$ ) dos filmes, aplicando o método de Tauc. Esse método fundamenta-se na relação (TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966):

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g), \quad (4.2)$$

em que  $h\nu$  é a energia do fóton,  $\alpha$  corresponde ao coeficiente de absorção,  $A$  é uma constante proporcional, e  $n$  está relacionado à natureza da transição eletrônica:  $n = 2$  para transições diretas permitidas e  $n = \frac{1}{2}$  para transições indiretas permitidas. A determinação do bandgap foi realizada pela extrapolação da parte linear do gráfico de  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$  em função de  $h\nu$ , onde o ponto de intercepto com o eixo de energia ( $h\nu$ ) define o valor de  $E_g$ .

Além disso, os dados de transmitância foram utilizados para calcular a espessura dos filmes e estimar propriedades ópticas como índice de refração ( $n$ ) e coeficiente de extinção ( $k$ ). Esses cálculos foram realizados utilizando modelos de interferência óptica em filmes finos (HECHT, 2016). Tais análises são fundamentais para correlacionar as propriedades ópticas com as fases cristalinas presentes nos filmes (MARTIN, 2018).



Figura 13 – Equipamento Parking Elmer Lambda 1050 UV/VIS/NIR Spectrometer.

#### 4.1.6 Espectroscopia Raman

Para complementar as análises estruturais realizadas com difração de raios X, foi empregada a técnica de espalhamento Raman. Esta técnica é amplamente utilizada para investigar as vibrações moleculares e atômicas de materiais, permitindo a identificação de fases cristalinas e informações químicas sem necessidade de preparação prévia das amostras. É especialmente adequada para filmes finos, devido à sua alta sensibilidade mesmo em materiais de espessura reduzida (SMITH; DENT, 2019).

As medidas foram realizadas em um espectrômetro Horiba LabRAM, localizado no laboratório multiusuário da universidade do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), equipado com laser de diodo de 532 nm, com tempo de aquisição de 10 segundos e 3 acumulações, grade de 1800 gr/mm e potência de 12.5 mW (filtro de 25%) e resolução espectral inferior a  $1\text{ cm}^{-1}$ . A configuração utilizada incluiu uma lente objetiva de 50x, garantindo alta resolução espacial e precisão na coleta de espectros.



Figura 14 – Equipamento LabRAM HR do laboratório multiusuário da universidade do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA).

As análises cobriram a faixa de  $100\text{ cm}^{-1}$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$ , abrangendo os modos vibracionais característicos de óxidos de molibdênio, como  $\text{MoO}_2$  e  $\text{MoO}_3$ .

Os modos vibracionais observados incluem bandas atribuídas às ligações  $\text{Mo}=\text{O}$  (vibrações de estiramento terminal) e  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$  (vibrações de estiramento pontes), que estão diretamente associadas às fases cristalinas e às condições de deposição dos filmes. Estas análises forneceram informações complementares aos resultados obtidos por difratometria de raios X, permitindo um entendimento mais detalhado da estrutura atômica local e da composição química dos filmes (CULLITY; STOCK, 2001).

A combinação das técnicas de Raman e UV-Vis permite uma caracterização abrangente, correlacionando propriedades ópticas e estruturais. Esses dados são cruciais para compreender as transições de fase e as mudanças nas propriedades eletrônicas dos filmes depositados por sputtering (GOLDSTEIN et al., 2018).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos a partir da deposição, tratamento térmico e caracterização estrutural, óptica e morfológica dos filmes de  $\text{MoO}_x$ . Para facilitar a análise comparativa entre as três séries de filmes produzidos, inicia-se com a organização dos parâmetros experimentais utilizados em cada deposição.

A Tabela 2 apresenta um resumo completo das condições de crescimento de cada filme, incluindo fluxo de oxigênio, tempo de deposição, potência aplicada, fluxo de argônio e temperatura do substrato. Esses parâmetros são fundamentais para compreender a evolução estrutural e as diferenças observadas nos difratogramas, espectros ópticos e micrografias discutidos nas seções subsequentes.

Tabela 2 – Parâmetros de deposição dos filmes de  $\text{MoO}_x$ , organizados em ordem crescente de fluxo de  $\text{O}_2$  dentro de cada série.

Série	KL	Identificação do Filme	Fluxo de $\text{O}_2$ (sccm)	Tempo (min)	Potência (W)	Fluxo de Ar (sccm)	Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )
<b>Série 1</b>							
S1	KL863	S1-FL4-TS80-TT150-600	4,0	180,0	75	20	80
<b>Série 2</b>							
S2	KL864	S2-FL2.5-TS80-TT250-350	2,5	10,0	75	20	100
S2	KL866	S2-FL3.0-TS80-TT250-350	3,0	34,0	75	20	80
S2	KL867	S2-FL3.5-TS80-TT250-350	3,5	40,0	75	20	80
S2	KL868	S2-FL4.0-TS80-TT250-350	4,0	45,0	75	20	80
<b>Série 3</b>							
S3	KL873	S3-FL2.5-TS300-TT0	2,5	26,0	75	20	300
S3	KL874	S3-FL3.0-TS300-TT0	3,0	24,0	75	20	300
S3	KL875	S3-FL3.5-TS300-TT0	3,5	33,5	75	20	300
S3	KL876	S3-FL4.0-TS300-TT0	4,0	27,5	75	20	300
S3	KL877	S3-FL4.5-TS300-TT0	4,5	31,0	75	20	300

### Primeira série de deposição dos filmes de $\text{MoO}_x$

#### Análise de filmes de $\text{MoO}_x$ tratados termicamente até $600^{\circ}\text{C}$

Foi depositado um filme de  $\text{MoO}_x$  com fluxo de 4,0 sccm e temperatura de deposição de  $80^{\circ}\text{C}$ , identificado como **S1-FL4-TS80-TT150-600**. O filme foi submetido a tratamentos térmicos sucessivos a  $150^{\circ}\text{C}$ ,  $300^{\circ}\text{C}$ ,  $450^{\circ}\text{C}$  e  $600^{\circ}\text{C}$ , utilizando taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Os difratogramas foram obtidos e analisados após cada etapa de tratamento térmico.

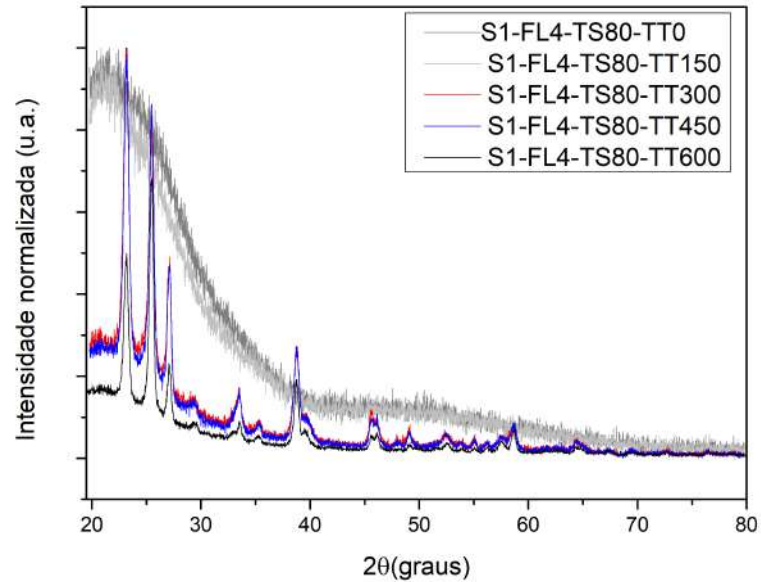


Figura 15 – Difratoograma dos filmes tratados termicamente até 600 °C, correspondente a um fluxo de oxigênio de 4.0 sccm em temperatura ambiente, sobreposto aos difratogramas do filme tratado termicamente.

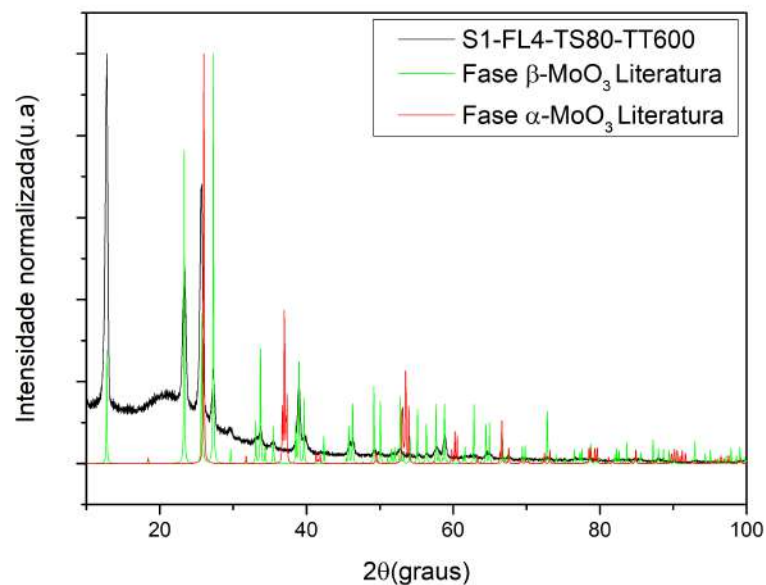


Figura 16 – Difratoograma do filme tratados termicamente até 600 °C, correspondente a um fluxo de oxigênio de 4.0 sccm, sobreposto aos difratogramas da literatura das fases  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> (76365-ICSD) e  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> (23722-ICSD).

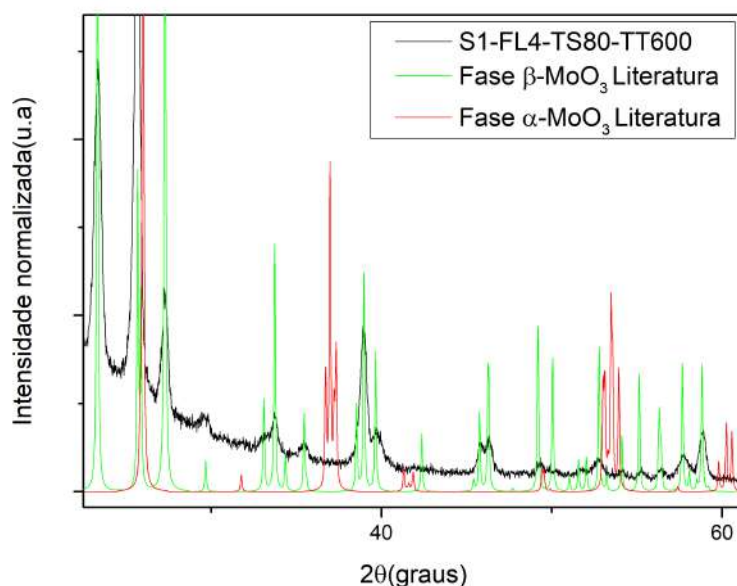


Figura 17 – Difratograma do filme tratados termicamente até 600 °C, correspondente a um fluxo de oxigênio de 4.0 sccm, sobreposto aos difratogramas da literatura das fases  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> (76365-ICSD) e  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> (23722-ICSD) com imagem aproximada.

### 5.1 Análise dos Difratogramas de Raios X (DRX)

Os difratogramas apresentados correspondem na Figura 15 aos filmes da primeira série tratados termicamente em diferentes temperaturas ( $T_{amb}$ , 150 °C, 300 °C, 450 °C e 600 °C). A análise revela a evolução estrutural do material, mostrando a formação de fases distintas à medida que a temperatura aumenta.

Os filmes tanto em temperatura ambiente quanto ao submetido ao tratamento térmico de 150 °C apresentam um padrão amorfo, indicado pela ausência de picos bem definidos nos difratogramas. Isso sugere que o filme de MoO<sub>x</sub> depositado nessa condição e tratado até a temperatura de 150 °C não possui uma estrutura cristalina significativa, o que é esperado para filmes depositados por *sputtering* em temperatura baixa e sem tratamento térmico (ZHU et al., 2020).

Aos 300 °C, os picos se tornam mais intensos e definidos, confirmando o aumento da cristalinidade. Os picos observados em  $2\theta$  próximos de 23°, 25°, e 27° são característicos da fase  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> (WANG et al., 2020). Esse comportamento está associado à reorganização atômica promovida pelo aumento de temperatura, favorecendo o crescimento de grãos cristalinos (SMITH; DENT, 2019).

A partir de 450 °C, observa-se um aumento significativo na intensidade e nitidez dos picos, indicando uma cristalização mais completa. Os padrões correspondem à fase  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> altamente cristalina como pode ser observado na literatura (WANG et al., 2020).

Aos 600 °C, os picos permanecem intensos e alinhados com os padrões de  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> reportados na literatura (WANG et al., 2020). No entanto, a ausência de novos picos sugere que não houve formação de fases adicionais, mantendo a estabilidade estrutural do material até essa temperatura.

### Comparação com o padrão da literatura

A inclusão do padrão da literatura para  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> nos difratogramas permite uma análise comparativa, possibilitando a identificação da fase cristalina. Observa-se uma concordância entre os picos experimentais dos filmes tratados a 300 °C, 450 °C e 600 °C com os picos característicos da fase  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>, conforme reportado por (LIU et al., 2020) e (ANDERSSON; MAGNÉLI, 1950).

Os picos mais intensos e bem definidos em  $2\theta$  (como em 12,66°, 22,32°, 27,22°, e 33,48°) coincidem com os valores esperados para a fase  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>, afastando a possibilidade de atribuição à fase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, cujos picos principais ocorrem em diferentes posições. Essa concordância reforça a interpretação de que os filmes tratados em temperaturas mais altas favorecem a formação da fase  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>, em detrimento da fase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>.

### Discussão sobre a Evolução Estrutural

- **Influência do Tratamento Térmico:** A evolução estrutural dos filmes de MoO<sub>x</sub> com o aumento da temperatura de tratamento térmico pode ser observada na Figura 15. Os tratamentos térmicos superiores a 150 °C promoveram a transição do estado amorfo para uma estrutura policristalina, com a formação da fase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> já a partir de 150 °C e sua consolidação acima de 300 °C. A amostra tratada a 600 °C apresentou os picos mais intensos e bem definidos, indicando uma cristalização mais completa. Esse comportamento sugere que o aumento da temperatura favorece a mobilidade atômica e o crescimento dos grãos.
- **Comparação com a Literatura:** Estudos prévios confirmam que tratamentos térmicos induzem o crescimento de fases cristalinas de MoO<sub>3</sub> (SIMCHI et al., 2013). O aumento da intensidade e definição dos picos de difração observados após os tratamentos térmicos pode ser atribuído ao crescimento dos grãos e à melhoria da organização estrutural, como descrito em estudos sobre cristalização de óxidos de molibdênio.

Os difratogramas de raios X demonstram que o tratamento térmico é essencial para a cristalização do MoO<sub>3</sub> quando depositado em uma temperatura de 80 °C. Assim, em baixas temperaturas, constata-se a presença de óxidos de molibdênio, com a estrutura monoclinica, a mesma da fase estável  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> (GONÇALVES; NOGUEIRA-COSTA; FERREIRA, 2021), que é completamente cristalizada com um tratamento térmico acima de 300 °C.

### **Análise dos Gráficos de *bandgap***

Os gráficos apresentados nas figuras, 18, 19, 20 e 21, mostram a evolução do *bandgap* óptico dos filmes da primeira série, submetidos a diferentes condições térmicas (temperatura ambiente, 150 °C, 300 °C, 450 °C e 600 °C).

Em Temperatura Ambiente ( $T_{amb}$ ) o *bandgap* calculado foi de **2,86 eV**, valor típico para filmes de  $MoO_3$ . Este valor sugere a predominância da fase  $\beta$ - $MoO_3$ , conforme descrito por (BALENDHRAN et al., 2013).

Já para 150 °C *bandgap* diminui ligeiramente para **2,80 eV**, indicando uma possível transição inicial de fase ou o surgimento de desordem estrutural. Esta variação é consistente com o comportamento observado por (PAVONI et al., 2023), que atribuem essa redução à criação de defeitos nas bordas das bandas de valência e condução.

Enquanto em 300 °C *bandgap* apresenta uma redução significativa para **2,10 eV**, sugerindo o início da coexistência da fase  $\beta$ - $MoO_3$  com subóxidos como  $MoO_2$  ou  $Mo_4O_{11}$ . Subóxidos possuem *bandgap* menores, geralmente entre 1,8 e 2,2 eV, como descrito por (BALENDHRAN et al., 2013; BUSCA, 1996).

Para 450 °C *gap* reduz ainda mais para **2,05 eV**, indicando uma transição mais avançada para as fases dos subóxidos fase  $MoO_2$ ,  $Mo_4O_{11}$  com propriedades mais metálicas. (PAVONI et al., 2023) apontam que a alta densidade de estados na borda das bandas contribui significativamente para essa redução.

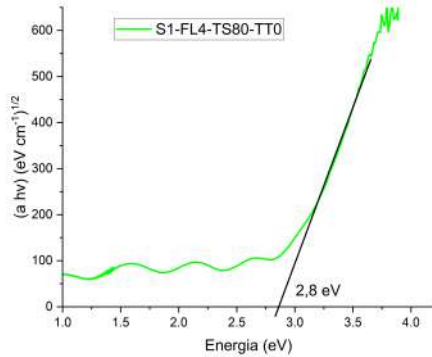


Figura 18 – Bandgap do filme S1-FL4-TS80-TT0 em  $T_{amb}$ .

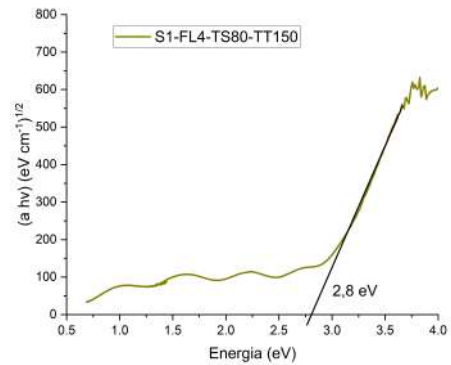


Figura 19 – Bandgap do filme S1-FL4-TS80-TT150 a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

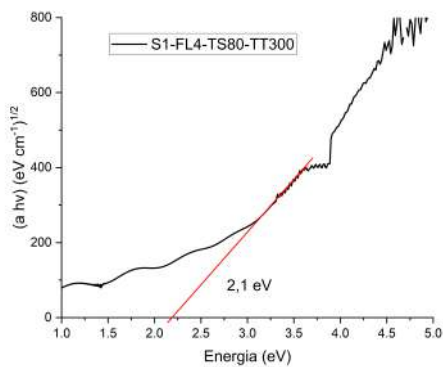


Figura 20 – Bandgap do filme S1-FL4-TS80-TT300 a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

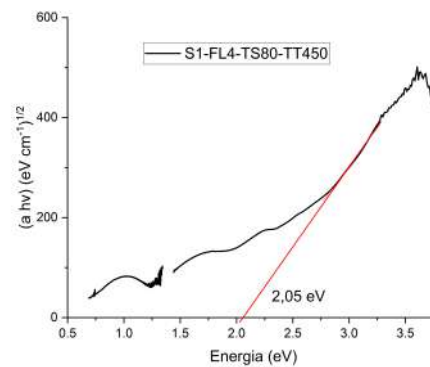


Figura 21 – Bandgap do filme S1-FL4-TS80-TT450 a  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A variação da espessura dos filmes em função da temperatura de tratamento térmico revela a ocorrência de processos estruturais. Observa-se uma redução na espessura com o aumento da temperatura, indicando que a densificação do material está acompanhada pelo crescimento dos grãos (SCHNEIDER *et al.*, 2023).

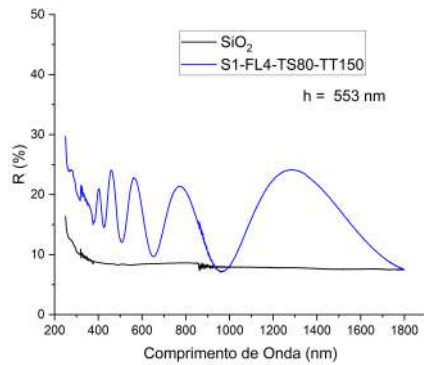


Figura 22 – Espessura do filme S1-FL4-TS80-TT150 a 150 °C.

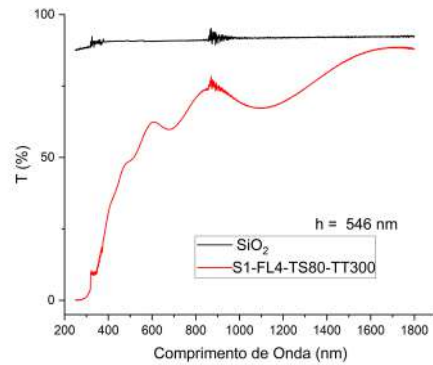


Figura 23 – Espessura do filme S1-FL4-TS80-TT300 a 300 °C.

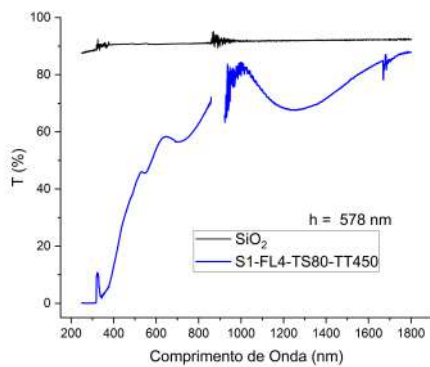


Figura 24 – Espessura do filme S1-FL4-TS80-TT450 a 450 °C.

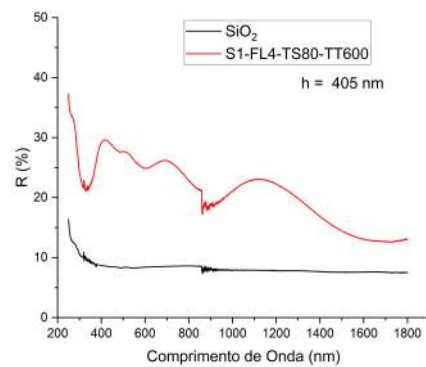


Figura 25 – Espessura do filme S1-FL4-TS80-TT600 a 600 °C.

## 5.2 Segunda série de filmes

Os filmes da segunda série foram depositados com variação do fluxo de oxigênio ( $O_2$ ) entre 2,5 e 4,0 sccm com uma potência constante de 75 W e submetidos a um tratamento térmico inicial a 250 °C. Essa série tem como objetivo avaliar a influência do fluxo de oxigênio e da temperatura no crescimento e estrutura dos filmes de  $MoO_x$ .

Tabela 3 – Parâmetros de deposição e tratamento térmico dos filmes de  $\text{MoO}_x$  – segunda série. As deposições foram realizadas com potência constante de 75 W e fluxo de Ar de 20 sccm.

Série	KL	Identificação do Filme	Fluxo de $\text{O}_2$ (sccm)	Tempo (min)	Temp. Dep. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temp. Trat. ( $^{\circ}\text{C}$ )
<b>Série 2</b>						
S2	KL864	S2-FL2.5-TS100-TT250	2,5	10,0	100	250
S2	KL864	S2-FL2.5-TS100-TT300	2,5	10,0	100	300
S2	KL864	S2-FL2.5-TS100-TT350	2,5	10,0	100	350
S2	KL866	S2-FL3.0-TS80-TT250	3,0	34,0	80	250
S2	KL866	S2-FL3.0-TS80-TT300	3,0	34,0	80	300
S2	KL866	S2-FL3.0-TS80-TT350	3,0	34,0	80	350
S2	KL867	S2-FL3.5-TS80-TT250	3,5	40,0	80	250
S2	KL867	S2-FL3.5-TS80-TT300	3,5	40,0	80	300
S2	KL867	S2-FL3.5-TS80-TT350	3,5	40,0	80	350
S2	KL868	S2-FL4.0-TS80-TT250	4,0	45,0	80	250
S2	KL868	S2-FL4.0-TS80-TT300	4,0	45,0	80	300
S2	KL868	S2-FL4.0-TS80-TT350	4,0	45,0	80	350

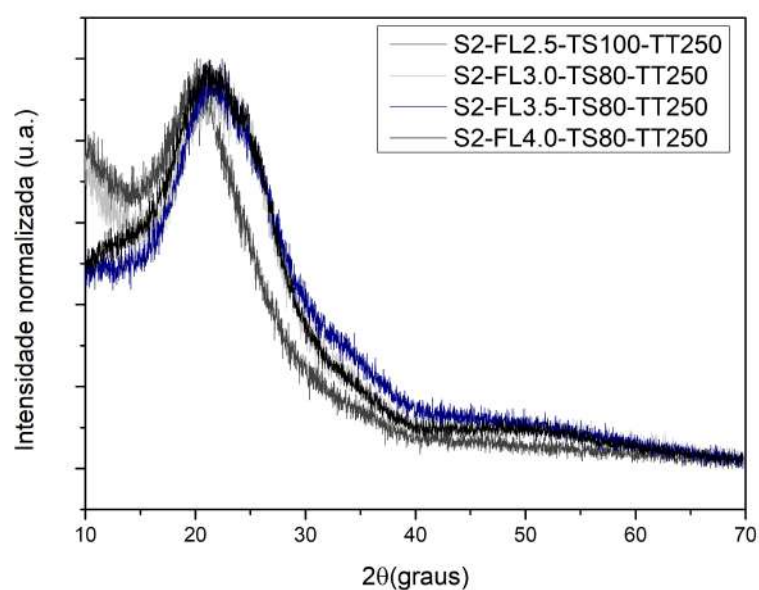


Figura 26 – Difratogramas dos filmes correspondente aos fluxos de oxigênio de 2,5, 3,0, 3,5 e 4,0 sccm tratados a 300  $^{\circ}\text{C}$ .

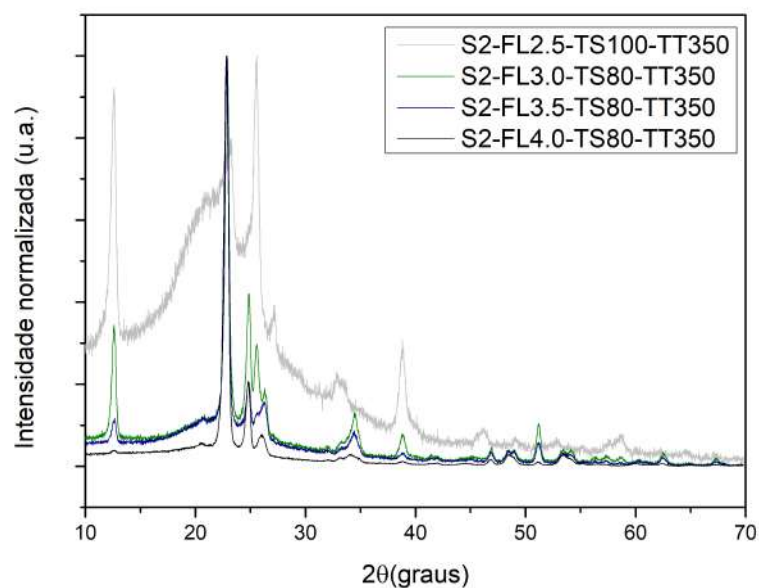


Figura 27 – Difratoograma do filme S2-FL4.0-TS80-TT300, correspondente a um fluxo de oxigênio de 4,0 sccm, sobreposto aos difratogramas da literatura das fases  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> (76365-ICSD) e  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> (23722-ICSD).

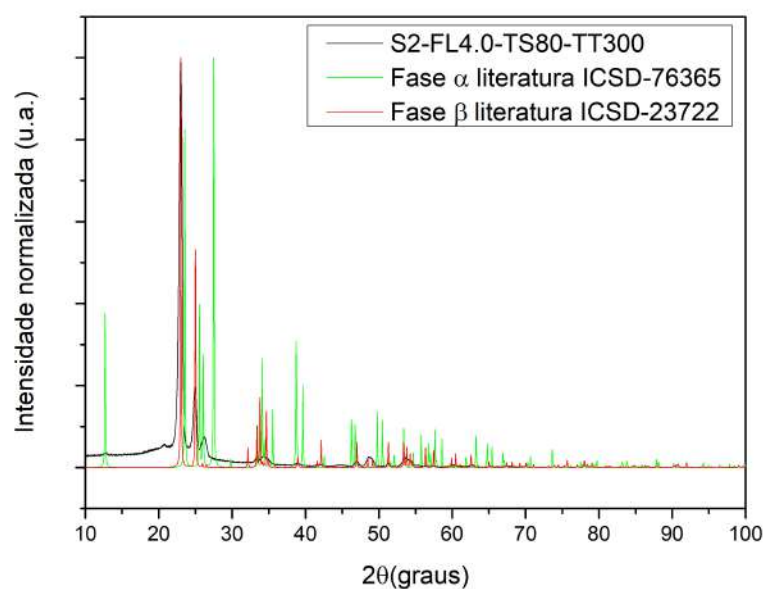


Figura 28 – Difratoograma do filme S2-FL4.0-TS80-TT300, correspondente a um fluxo de oxigênio de 4,0 sccm, sobreposto aos difratogramas da literatura das fases  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> (76365-ICSD) e  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> (23722-ICSD), em vista aproximada.

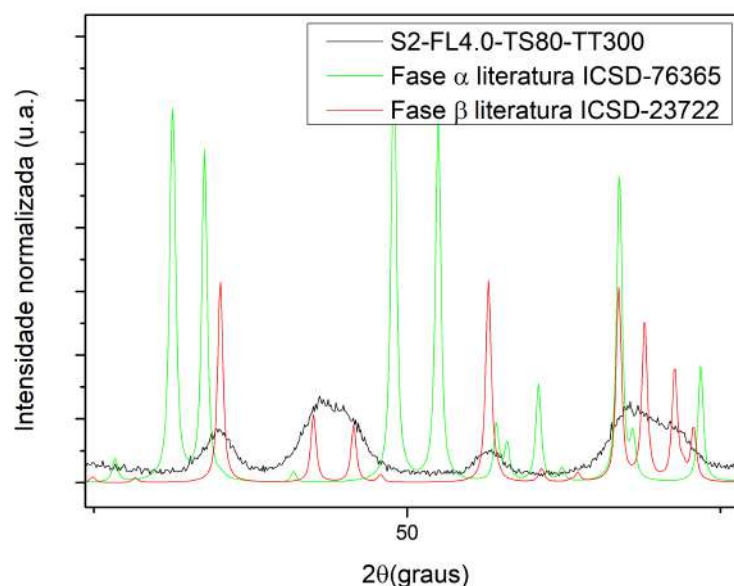


Figura 29 – Difratogramas dos filmes S2-FL2.5-TS100-TT350, S2-FL3.0-TS80-TT350, S2-FL3.5-TS80-TT350 e S2-FL4.0-TS80-TT350, correspondentes aos fluxos de oxigênio de 2,5; 3,0; 3,5 e 4,0 sccm, tratados a 350 °C.

### Análise dos Difratogramas da segunda série de filmes

O comportamento observado nos difratogramas dos filmes tratados a 250 °C, que não apresentam picos bem definidos devido à baixa temperatura de deposição de 80 °C, é consistente com resultados reportados na literatura. Por exemplo, (GONÇALVES; NOGUEIRA-COSTA; FERREIRA, 2021) observaram que filmes de  $\text{MoO}_x$  depositados a 200 °C eram amorfos, independentemente da potência de deposição.

Para o fluxo de 2.5 sccm em 300 °C, os difratogramas não apresentaram picos bem definidos, indicando uma estrutura amorfa ou de baixa cristalinidade. No entanto, ao aumentar a temperatura de tratamento térmico para 350 °C, mesmo para o fluxo de 2.5 sccm, começaram a surgir picos de difração mais definidos. Apesar de não serem tão pronunciados quanto os observados em filmes depositados com fluxos de oxigênio mais elevados, esses picos mostraram uma melhora significativa.

Para o tratamento térmico de até 350 °C, já conseguimos observar picos mais definidos para os filmes que foram depositados com 2.5 sccm de oxigênio, o que indica que houve o processo de cristalização dos filmes. Quando sobrepostos com a literatura do  $\beta\text{-MoO}_3$ , foi possível observar que tivemos sobreposição próxima ao ângulo  $2\theta$  de 23°, 25° e 27°. Isso permite afirmar com boa certeza que a fase presente é do  $\beta\text{-MoO}_3$  (WANG et al., 2020).

### Análise dos valores do bandgap óptico

A determinação do *bandgap* óptico foi realizada para os filmes depositados com fluxos de oxigênio de 3,0 sccm (S2-FL3.0-TS80-TT300), 3,5 sccm (S2-FL3.5-TS80-TT300) e 4,0 sccm (S2-FL4.0-TS80-TT300), todos tratados a 300 °C.

O filme S2-FL3.0-TS80-TT300, depositado com 3,0 sccm de O<sub>2</sub> (Figura 30), apresentou um *bandgap* de 2,27 eV. Esse valor é característico de materiais contendo subóxidos, como Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> e MoO<sub>2</sub>, além da fase β-MoO<sub>3</sub>, conforme descrito por (BALENDHRAN et al., 2013).

Para o filme S2-FL3.5-TS80-TT300, depositado com 3,5 sccm de O<sub>2</sub> (Figura 31), o *bandgap* aumentou para 2,44 eV. Essa variação reflete uma transição gradual entre subóxidos e a fase β-MoO<sub>3</sub>, acompanhada pela redução de defeitos nas bandas de valência e condução (BUSCA, 1996).

O filme S2-FL4.0-TS80-TT300, depositado com 4,0 sccm de O<sub>2</sub> (Figura 32), apresentou um *bandgap* de 2,50 eV. Esse valor sugere uma menor quantidade de subóxidos e uma predominância da fase β-MoO<sub>3</sub>, mantendo propriedades semicondutoras devido à coexistência de estados ópticos (BALENDHRAN et al., 2013).

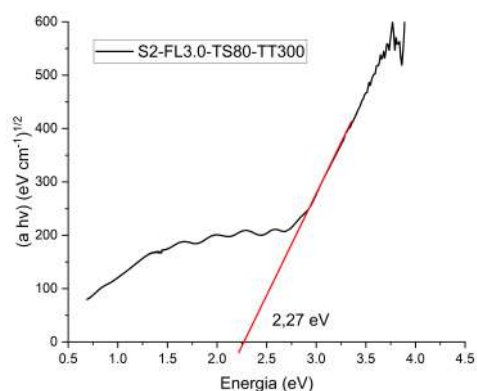


Figura 30 – Transmitância do filme S2-FL3.0-TS80-TT300 a 300 °C.

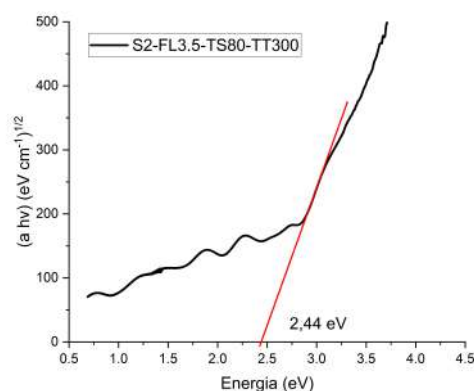


Figura 31 – Transmitância do filme S2-FL3.5-TS80-TT300 a 300 °C.

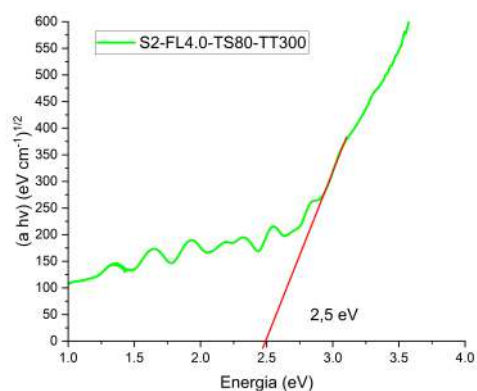


Figura 32 – Transmitância do filme S2-FL4.0-TS80-TT300 a 300 °C.

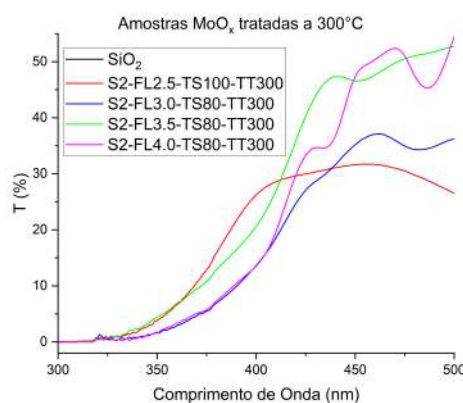


Figura 33 – Região de bandgap para os filmes S2-FL2.5-3.0-3.5-4.0-TS100-TT300

### Comparação da Região de Bandgap

A Figura 33 apresenta a região de absorção óptica para todos os filmes analisados. Com o aumento do fluxo de oxigênio, o *bandgap* varia de 2,27 eV a 2,50 eV. Os valores do *bandgap* foram determinados, considerando uma transição indireta, conforme relatado na literatura (KODAN; SINGH; VANDICHEL, 2018).

Esses resultados indicam uma transição gradual na composição das fases e a influência direta do fluxo de oxigênio na formação de subóxidos. Para filmes, os valores do *bandgap* variam dentro da faixa esperada para as fases cristalinas  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> (2,60 eV) (PAVONI et al., 2023). Essa variação reflete a influência da temperatura e das condições de deposição sobre a composição e a cristalinidade dos filmes.

Para filmes depositados a temperaturas mais elevadas, observa-se um aumento do *bandgap* devido à diminuição da concentração de vacâncias de oxigênio, promovida pela maior cristalinidade. Esse comportamento está associado à aproximação da composição estequiométrica em condições

de alta temperatura. Adicionalmente, os espectros de transmitância de filmes depositados em temperaturas mais altas não exibem as franjas de interferência características observadas em temperaturas mais baixas. Como destacado por Borah et al. (BORAH; MOSTAKO; SAIKIA, 2019).

### Gráficos de T% e R% dos filmes

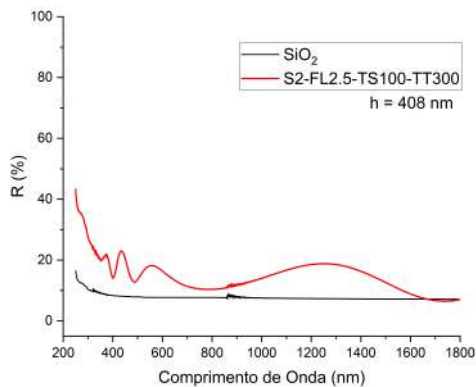


Figura 34 – Refletância do filme S2-FL2.5-TS100-TT300 tratado a 300 °C.

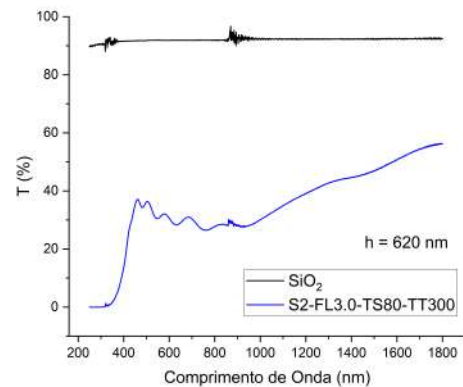


Figura 35 – Transmitância do filme S2-FL3.0-TS80-TT300 tratado a 300 °C.

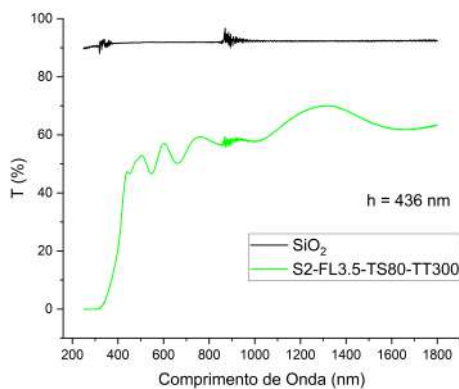


Figura 36 – Transmitância do filme S2-FL3.5-TS80-TT300 tratado a 300 °C.

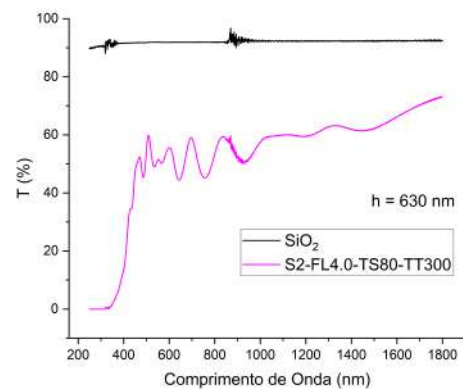


Figura 37 – Transmitância do filme S2-FL4.0-TS80-TT300 tratado a 300 °C.

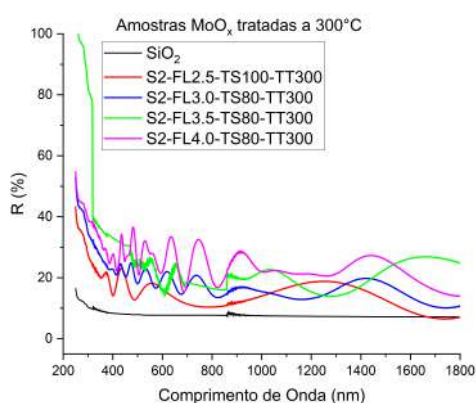


Figura 38 – Refletância dos filmes S2-FL3.0-TS80-TT300, S2-FL3.5-TS80-TT300 e S2-FL4.0-TS80-TT300, todos tratados a 300 °C.

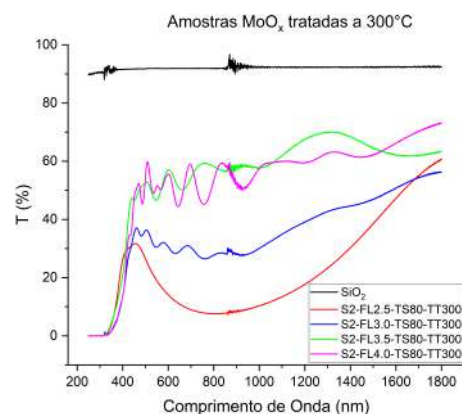


Figura 39 – Transmitância dos filmes S2-FL3.0-TS80-TT300, S2-FL3.5-TS80-TT300 e S2-FL4.0-TS80-TT300, todos tratados a 300 °C.

### Análise de Transmitância (T%) e Refletância (R%)

As curvas apresentadas nas Figuras 38 e 39 complementam a análise óptica dos filmes. Além da transmitância, a refletância foi avaliada para compreender melhor a interação da luz com os filmes.

A Figura 38 mostra as curvas de refletância (R%) dos filmes, podemos observar que para os fluxos de O<sub>2</sub> mais baixos possuem também os menores valores de refletância na região do visível, indicando maior absorção da luz. Já para os fluxos maiores apresentam os valores de refletância, especialmente no ultravioleta elevados, sugerindo uma maior contribuição da reflexão devido a melhor organização estrutural.

Na figura 39 podemos observar as curvas de transmitância dos filmes. Os filmes com menor fluxo de O<sub>2</sub> permanecem com a menor transmitância, indicando maior absorção óptica. Já para filmes com fluxos de O<sub>2</sub> superiores, demonstram uma maior transparência óptica, com valores elevados de transmitância na região visível e infravermelho.

A análise conjunta das curvas de transmitância e refletância sugere que o fluxo de oxigênio durante a deposição influencia diretamente a absorção e reflexão da luz nos filmes. Filmes mais oxigenados, como 4.0 sccm (S2-FL4.0-TS80-TT300), apresentam maior refletância e transmitância, indicando menor absorção óptica e maior qualidade cristalina. Em contrapartida, filmes menos oxigenados, absorvem mais luz, apresentando menores valores de refletância e transmitância. Estudos demonstram que fluxos de oxigênio mais elevados durante a deposição resultam em filmes com maior transparência no espectro visível. Isso ocorre porque um maior fluxo de oxigênio favorece a formação de filmes mais estequiométricos e com menor densidade de defeitos, como vacâncias de oxigênio, que podem atuar como centros de absorção de luz. Consequentemente, filmes depositados com maior presença de oxigênio tendem a exibir maior

transmitância óptica (BORAH; MOSTAKO; SAIKIA, 2019).

### 5.3 Terceira Série de filmes depositados

Os filmes da terceira série foram depositados a uma temperatura de 300 °C, variando o fluxo de oxigênio de 2,5 a 4,5 sccm. Essa série tem como objetivo investigar a influência do fluxo de oxigênio na estrutura cristalina dos filmes de MoO<sub>x</sub>, analisando as fases formadas e a evolução estrutural do material.

Tabela 4 – Parâmetros da deposição de MoO<sub>x</sub> – Série 3. As deposições foram realizadas com potência constante de 75 W e fluxo de Ar de 20 sccm.

Série	KL	Identificação do Filme	Fluxo de O <sub>2</sub> (sccm)	Tempo (min)	Temp. (°C)
S3	KL873	S3-FL2.5-TS300-TT0	2,5	26,0	300
S3	KL874	S3-FL3.0-TS300-TT0	3,0	24,0	300
S3	KL875	S3-FL3.5-TS300-TT0	3,5	33,5	300
S3	KL876	S3-FL4.0-TS300-TT0	4,0	27,5	300
S3	KL877	S3-FL4.5-TS300-TT0	4,5	31,0	300

Os difratogramas e seus respectivos refinamentos pelo método de Rietveld apresentados abaixo correspondem aos filmes da terceira série de deposições de óxido de molibdênio, obtidos pelo método de sputtering a uma temperatura de 300 °C, com variação no fluxo de oxigênio.

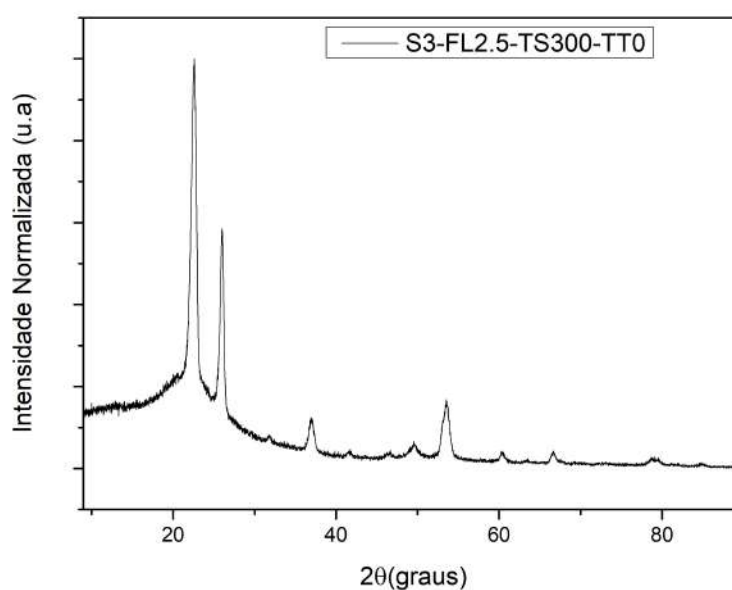


Figura 40 – Difratograma do filme S3-FL2.5-TS300-TT0 (fluxo de oxigênio de 2,5 sccm).

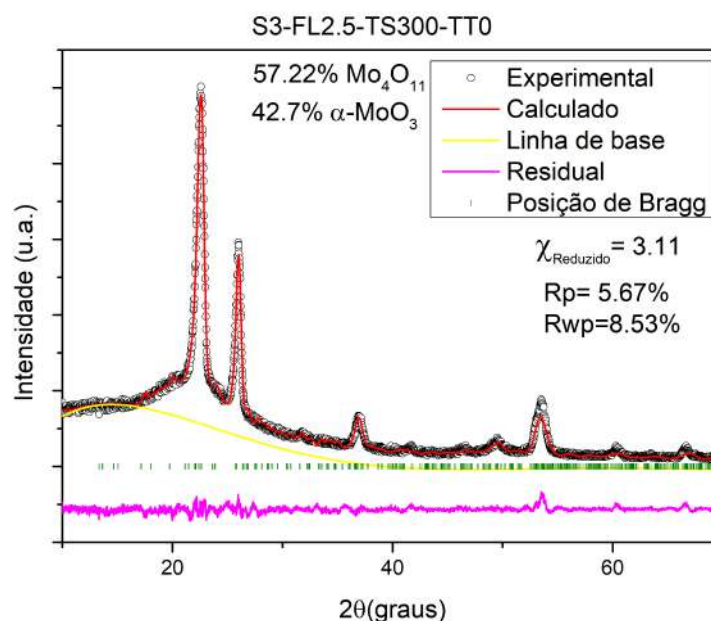


Figura 41 – Difratograma refinado do filme S3-FL2.5-TS300-TT0 depositado sobre substrato de vidro. A curva experimental (pontos pretos) é ajustada pelo perfil calculado (linha vermelha) obtido via refinamento Rietveld. A linha amarela corresponde ao fundo (background) modelado pelo software, utilizado para remover contribuições instrumentais e do espalhamento difuso. Também são apresentados o sinal residual (linha roxa) e as posições de Bragg das fases identificadas  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  e  $\alpha\text{-MoO}_3$ .

#### Análise das fases no filme com fluxo de 2,5 sccm (S3-FL2.5-TS300-TT0)

Tabela 5 – Parâmetros de rede e volumes de célula refinados para as fases  $\text{MoO}_3$  e  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  (amostra 2,5 sccm).

Parâmetro	$\text{MoO}_3$	Incerteza	$\text{Mo}_4\text{O}_{11}$	Incerteza
$a$ (Å)	3,91	$\pm 0,01$	24,196	$\pm 0,006$
$b$ (Å)	13,30	$\pm 0,03$	6,734	$\pm 0,002$
$c$ (Å)	3,55	$\pm 0,01$	5,380	$\pm 0,001$
Volume da célula (Å <sup>3</sup> )	185	$\pm 1$	877	$\pm 0,5$

Utilizando o software HighScore X'Pert, foi realizada a análise do filme depositado com fluxo de 2.5 sccm. A análise identificou a presença de duas fases distintas:  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  e  $\alpha\text{-MoO}_3$ . Com a identificação dessas fases, procedeu-se ao refinamento das mesmas, permitindo uma caracterização mais detalhada da estrutura cristalina presente na amostra.

O refinamento foi crucial para confirmar a coexistência dessas duas fases, que são comuns em óxidos de molibdênio, dependendo das condições de síntese (PARISE et al., 1991). As fases  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  e  $\alpha\text{-MoO}_3$  apresentam propriedades distintas que podem influenciar significativamente

o comportamento do material em aplicações específicas (WANG et al., 2020). A presença dessas fases é indicativa das condições de deposição e do controle de oxigênio durante o processo de sputtering. Pode-se observar que a fase predominante de  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  é vista nos filmes que foram depositados com níveis mais baixos de oxigênio (PAVONI et al., 2023). No caso do filme de 2.5 sccm, o refinamento Rietveld, feito através do software GSAS, indicou a presença de 57,22% da fase  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ .

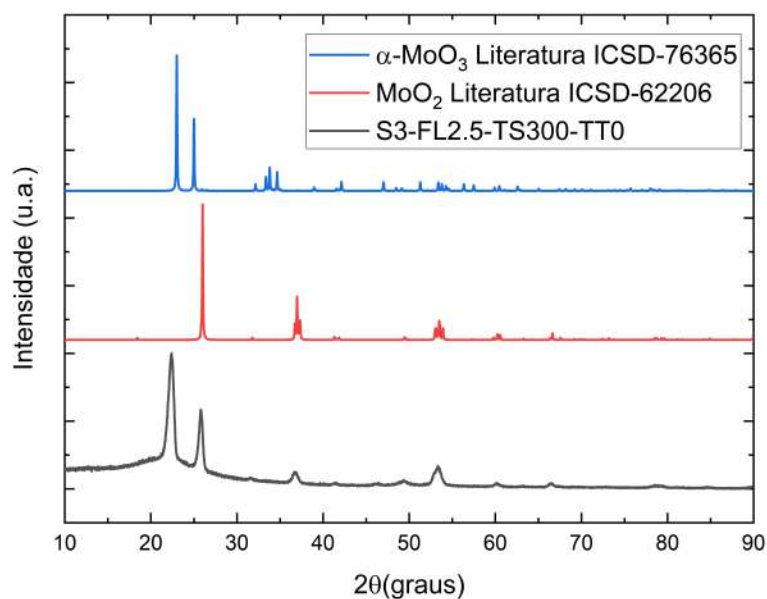


Figura 42 – Difratoograma do filme S3-FL2.5-TS300-TT0 (fluxo de oxigênio de 2,5 sccm).  
Fonte: Literatura das fases  $\alpha\text{-MoO}_3$  (76365-ICSD) e  $\text{MoO}_2$  (62206-ICSD).

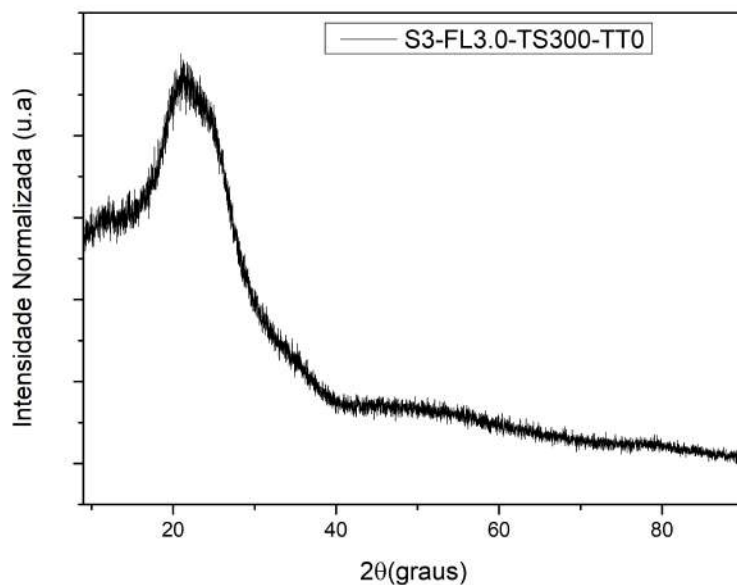


Figura 43 – Difratoograma do filme S3-FL3.0-TS300-TT0 (fluxo de oxigênio de 3,0 sccm).

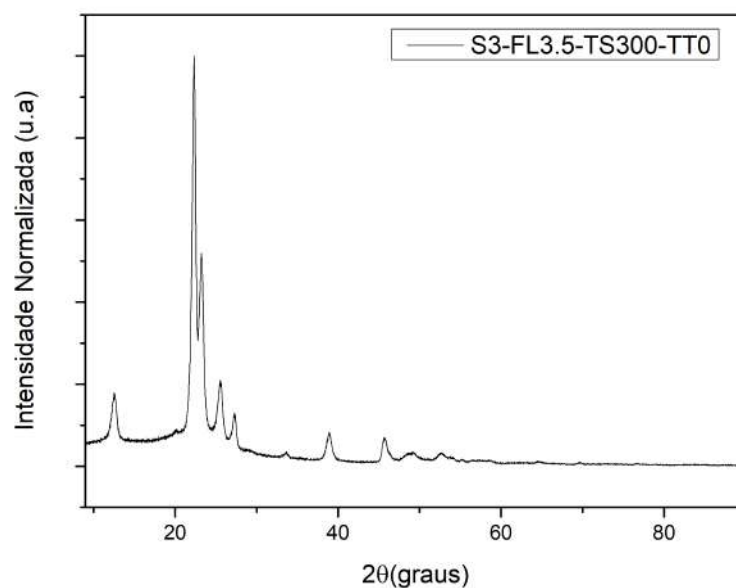


Figura 44 – Difratograma do filme S3-FL3.5-TS300-TT0 (fluxo de oxigênio de 3,5 sccm).

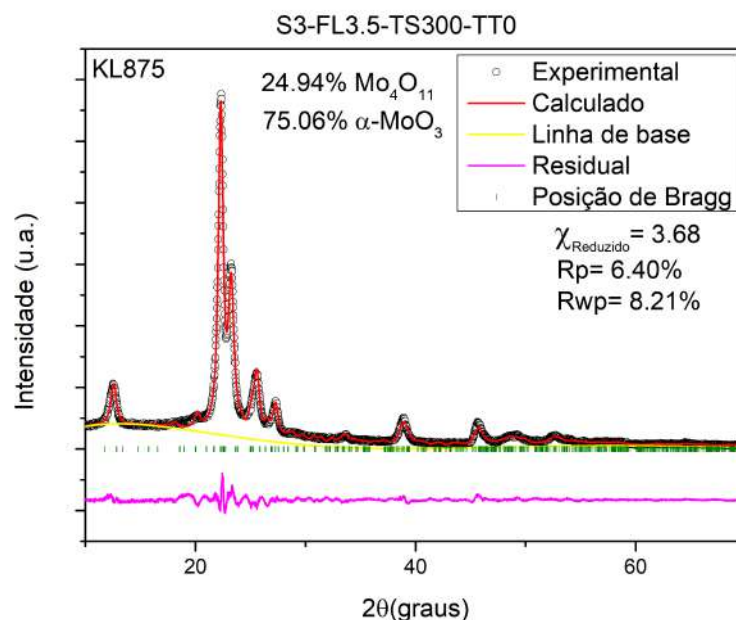


Figura 45 – Difratograma refinado do filme S3-FL3.5-TS300-TT0 depositado sobre substrato de vidro. A linha experimental (pontos pretos) é ajustada pelo perfil calculado (linha vermelha) a partir do refinamento Rietveld. A linha amarela representa a linha de base estimada pelo software, utilizada para remover contribuições instrumentais e de fundo do sinal. Também são mostrados o perfil residual (linha roxa) e as posições de Bragg das fases identificadas  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  e  $\text{MoO}_3$ .

### Análise das fases no filme com fluxo de 3.5 sccm

Para o fluxo de 3,5 sccm de oxigênio, foi identificada a presença das fases de  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  e  $\alpha\text{-MoO}_3$  no filme. Essa identificação foi realizada com base na análise dos difratogramas e no refinamento estrutural pelo método de Rietveld, que confirmou a coexistência dessas duas fases características de óxidos de molibdênio em condições específicas de deposição (PARISE et al., 1991).

É importante ressaltar que a análise quantitativa de fases foi originalmente desenvolvida para materiais na forma de pó, com difratogramas obtidos em geometria  $\theta\text{-}2\theta$ . No caso de filmes finos, fatores como texturas e orientações preferenciais, o uso de incidência rasante, além da considerável profundidade de penetração dos raios X, podem introduzir distorções nos resultados. Assim, os valores quantitativos apresentados devem ser interpretados com cautela, considerando essas limitações.

A análise dos dados sugere que, ao aumentar o fluxo de oxigênio para valores superiores a 2,5 sccm, a fase predominante deixa de ser o  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ , comumente associada a baixos níveis de oxigênio, e passa a ser o  $\alpha\text{-MoO}_3$ . Para o fluxo de 3,5 sccm, o refinamento Rietveld indica que o  $\alpha\text{-MoO}_3$  constitui 75,06% da composição do filme, enquanto o  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  corresponde ao restante (WANG et al., 2020).

Esse comportamento está alinhado com estudos que mostram que o aumento no fluxo de oxigênio durante o processo de deposição favorece uma maior estequiometria nos filmes depositados, promovendo a formação da fase  $\alpha\text{-MoO}_3$ , que apresenta maior estabilidade térmica e propriedades ópticas superiores (BORAH; MOSTAKO; SAIKIA, 2019). A presença residual de  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  é esperada, visto que essa fase tende a se formar em condições de deficiência parcial de oxigênio (PAVONI et al., 2023).

Além disso, a predominância da fase  $\alpha\text{-MoO}_3$  em filmes depositados com fluxos de oxigênio superiores a 2,5 sccm é corroborada pela literatura, que identifica o  $\alpha\text{-MoO}_3$  como a fase cristalina dominante em condições de alta oxigenação (GONÇALVES; NOGUEIRA-COSTA; FERREIRA, 2021). Essa transição de fases com o aumento do fluxo de oxigênio destaca a importância do controle preciso dos parâmetros de deposição para ajustar as propriedades estruturais e funcionais dos filmes de forma otimizada.

Tabela 6 – Parâmetros de rede e volumes de célula refinados para as fases  $\text{MoO}_3$  e  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  (3,5 sccm).

Parâmetro	$\text{MoO}_3$	Incerteza	$\text{Mo}_4\text{O}_{11}$	Incerteza
$a$ (Å)	4,109	$\pm 0,001$	23,949	$\pm 0,007$
$b$ (Å)	13,781	$\pm 0,003$	7,930	$\pm 0,003$
$c$ (Å)	3,670	$\pm 0,001$	5,978	$\pm 0,002$
Volume da célula (Å <sup>3</sup> )	207,8	$\pm 0,1$	1135,3	$\pm 0,7$

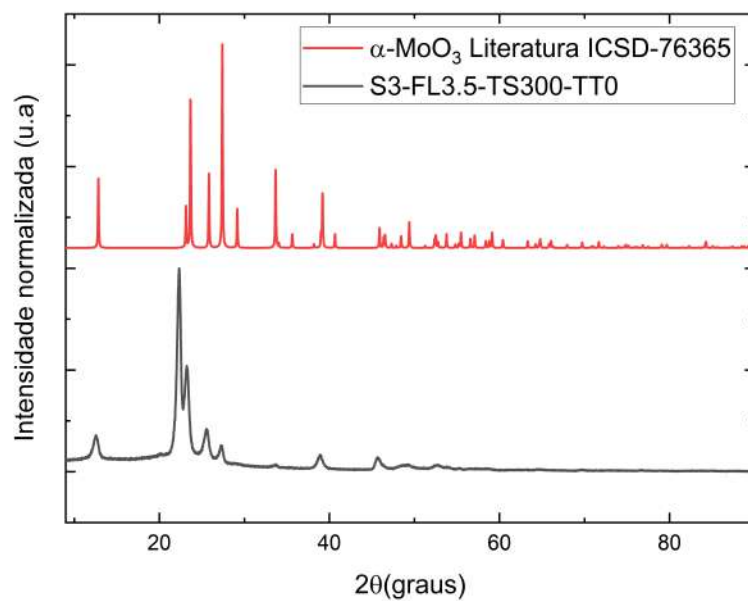


Figura 46 – Difratoograma do filme S3-FL3.5-TS300-TT0 (fluxo de oxigênio de 3,5 sccm).  
Fonte: Literatura da fase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> (76365-ICSD).

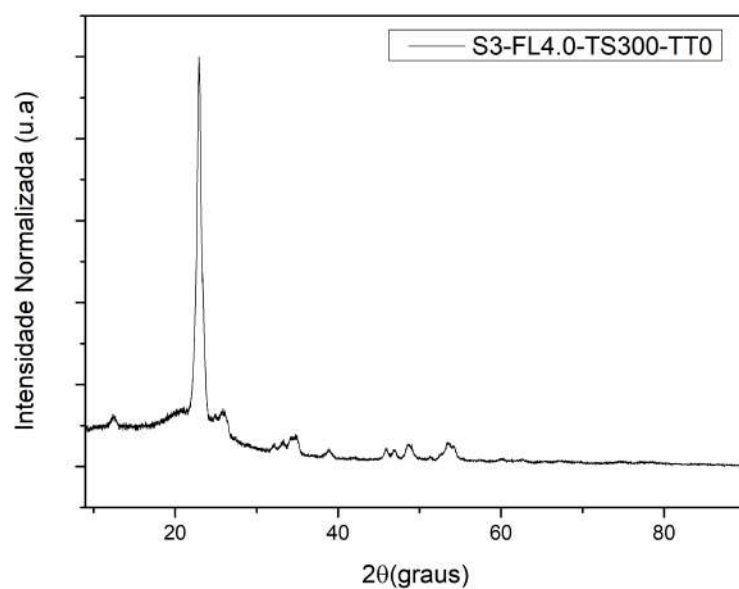


Figura 47 – Difratoograma do filme S3-FL4.0-TS300-TT0 (fluxo de oxigênio de 4,0 sccm).

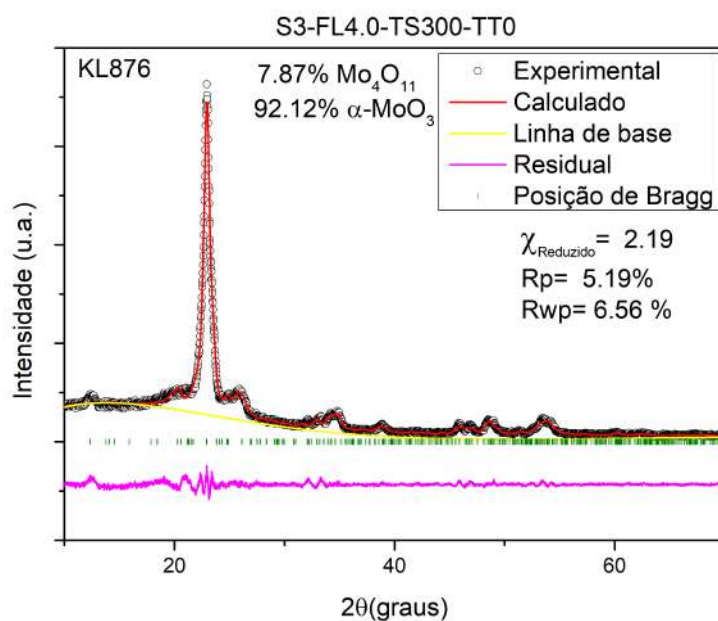


Figura 48 – Difratoograma refinado do filme S3-FL4.0-TS300-TT0 depositado sobre substrato de vidro. A curva experimental (pontos pretos) é ajustada pelo perfil calculado (linha vermelha), obtido por refinamento Rietveld. A linha amarela representa o fundo (background) modelado pelo software, utilizado para remover contribuições instrumentais e de espalhamento difuso. O gráfico também apresenta o sinal residual (linha roxa) e as posições de Bragg das fases Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> e MoO<sub>3</sub>.

Tabela 7 – Parâmetros de rede e volumes de célula refinados para as fases MoO<sub>3</sub> e Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (amostra 4,0 sccm).

Parâmetro	MoO <sub>3</sub>	Incerteza	Mo <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	Incerteza
$a$ (Å)	3,554	±0,001	25,174	±0,007
$b$ (Å)	12,168	±0,001	7,466	±0,002
$c$ (Å)	3,523	±0,001	5,401	±0,001
Volume da célula (Å <sup>3</sup> )	152,35	±0,06	1015,2	±0,4

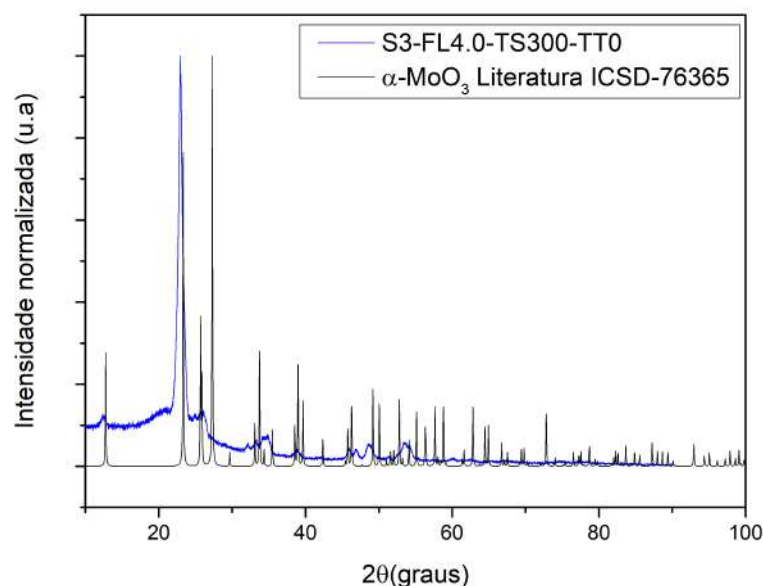


Figura 49 – Difratograma do filme S3-FL4.0-TS300-TT0 (fluxo de oxigênio de 4,0 sccm).

#### **Análise das fases no filme com fluxo de 4,0 sccm (S3-FL4.0-TS300-TT0)**

Utilizando o software , foi realizada a análise do filme depositado com fluxo de 4,0 sccm. A análise identificou a presença de duas fases distintas:  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  e  $\alpha\text{-MoO}_3$ . O refinamento estrutural permitiu quantificar essas fases, resultando em 92,12% da fase  $\alpha\text{-MoO}_3$  e 7,87% da fase  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ .

O refinamento foi fundamental para confirmar a predominância da fase  $\alpha\text{-MoO}_3$ , característica de filmes depositados sob condições ricas em oxigênio. Essa fase é amplamente reconhecida por sua estabilidade térmica e alta transparência óptica (GONÇALVES; NOGUEIRA-COSTA; FERREIRA, 2021), sendo comum em processos de sputtering reativo com controle rigoroso de oxigênio. Em comparação com outras amostras depositadas com fluxos menores de oxigênio, como o filme S3-FL2.5-TS300-TT0, com 2,5 sccm, a amostra S3-FL4.0-TS300-TT0, com 4,0 sccm, apresentou uma porcentagem significativamente maior de  $\alpha\text{-MoO}_3$ . Esse aumento na fração da fase  $\alpha\text{-MoO}_3$  está diretamente relacionado ao fluxo de 4,0 sccm de oxigênio utilizado no processo de deposição (WANG et al., 2020).

A pequena fração de  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  no filme, por outro lado, sugere uma leve redução do material em regiões localizadas durante a deposição, mas em uma proporção muito menor quando comparada aos outros filmes com fluxos menores de oxigênio. Essa diferença destaca o papel crucial do fluxo de oxigênio no controle das fases cristalinas formadas no filme (PAVONI et al., 2023).

O comportamento observado está alinhado com estudos prévios, onde a fase  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  surge em condições intermediárias ou com menor oxigenação. Em filmes como S3-FL2.5-TS300-TT0, depositados com 2,5 sccm de oxigênio, a fase  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  apresentou uma predominância maior,

atingindo cerca de 57,22%, enquanto o filme S3-FL4.0-TS300-TT0, com um fluxo de 4,0 sccm, mostrou maior estabilidade e proporção de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, uma fase mais oxidada e típica de condições ricas em oxigênio (BORAH; MOSTAKO; SAIKIA, 2019).

Essa combinação de fases reflete diretamente o controle preciso das condições de deposição, como a pressão parcial de oxigênio e o tempo de deposição. Tais fatores desempenham um papel crucial na determinação das propriedades finais do filme, influenciando diretamente sua aplicabilidade em dispositivos optoeletrônicos, sensores e fotocatalise. O refinamento realizado com o software GSAS e os parâmetros obtidos reforçam a importância desse método para a caracterização detalhada das fases e suas proporções.

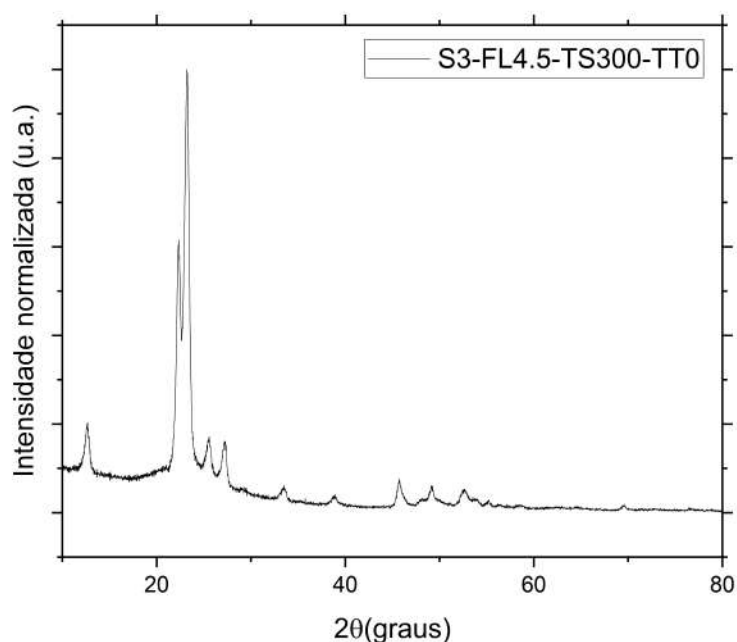


Figura 50 – Difratograma do filme S3-FL4.5-TS300-TT0 (fluxo de oxigênio de 4,5 sccm).

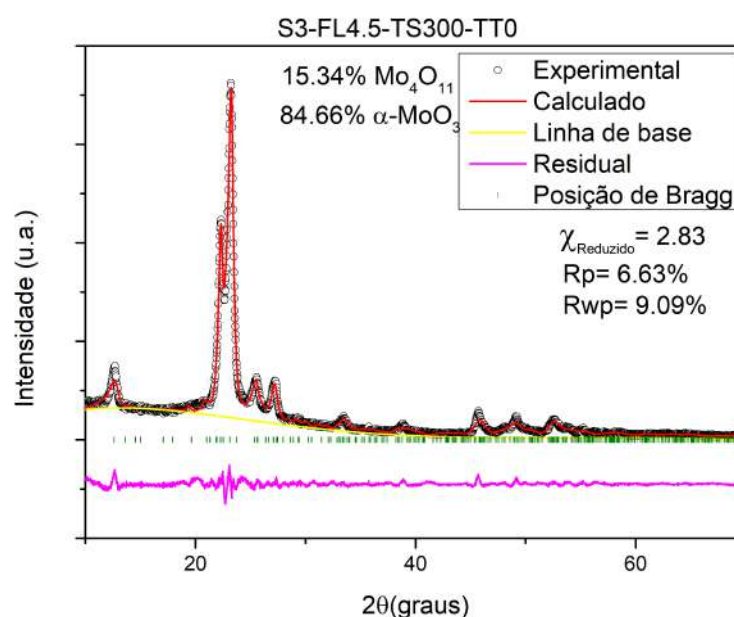


Figura 51 – Difratograma refinado do filme S3-FL4.5-TS300-TT0 depositado sobre substrato de vidro. A curva experimental (pontos pretos) é ajustada pelo perfil calculado (linha vermelha) obtido via refinamento Rietveld. A linha amarela corresponde ao fundo (background) modelado pelo software, responsável pela correção de contribuições instrumentais e do espalhamento difuso. Também são apresentados o residual (linha roxa) e as posições de Bragg associadas às fases Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> e MoO<sub>3</sub>.

#### Análise das fases no filme com fluxo de 4,5 sccm (S3-FL4.5-TS300-TT0)

O filme depositado com fluxo de 4,5 sccm (S3-FL4.5-TS300-TT0) apresentou duas fases principais: Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> e α-MoO<sub>3</sub>. O refinamento estrutural permitiu quantificar essas fases, indicando a presença de 84,66% de α-MoO<sub>3</sub> e 15,34% de Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (PARISE et al., 1991).

Esse resultado evidencia um aumento na fração de Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> em relação ao filme S3-FL4.0-TS300-TT0 (com 7,87% de Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>), o que sugere uma ligeira redução do material, apesar do fluxo de oxigênio de 4,5 sccm. Essa variação na composição está diretamente associada ao controle das condições de deposição, como o fluxo de oxigênio, que desempenha um papel crucial na formação das fases cristalinas (WANG et al., 2020).

A predominância de α-MoO<sub>3</sub>, mesmo em condições de maior oxigenação, reflete a estabilidade térmica e estrutural dessa fase, conhecida por suas propriedades ópticas e eletrônicas superiores (BORAH; MOSTAKO; SAIKIA, 2019). A fase Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, embora presente em menor quantidade, indica a coexistência de regiões levemente reduzidas, o que pode ser atribuído a flutuações na pressão parcial de oxigênio durante o processo de sputtering (PAVONI et al., 2023).

O refinamento também apresentou valores satisfatórios para os fatores de qualidade, com  $\chi^2_{\text{Reduzido}}$  de 2,83, Rp de 6,63% e Rwp de 9,09%. Esses valores confirmam a qualidade do ajuste.

A comparação com outros filmes revela que o aumento no fluxo de oxigênio de 4,0 sccm

(S3-FL4.0-TS300-TT0) para 4,5 sccm (S3-FL4.5-TS300-TT0) resultou em uma ligeira diminuição na proporção de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, provavelmente pelo fato de o difratograma do filme de 4,0 sccm (S3-FL4.0-TS300-TT0) ter apresentado somente um pico significativo, enquanto o filme de 4,5 sccm (S3-FL4.5-TS300-TT0) apresentou mais picos de difração.

Esses resultados destacam a importância do controle preciso das condições de deposição na obtenção de filmes com composições e propriedades ajustáveis, adequados para aplicações específicas.

Tabela 8 – Parâmetros de rede e volumes de célula refinados para as fases MoO<sub>3</sub> e Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (amostra 4,5 sccm).

Parâmetro	MoO <sub>3</sub>	Incerteza	Mo <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	Incerteza
<i>a</i> (Å)	3,997	±0,001	24,348	±0,006
<i>b</i> (Å)	14,046	±0,005	6,756	±0,002
<i>c</i> (Å)	3,722	±0,002	5,421	±0,001
Volume da célula (Å <sup>3</sup> )	209,0	±0,1	891,7	±0,4

Picos Experimental ( $2\theta$ )	Picos Literatura MoO <sub>3</sub> fase $\alpha$ ( $2\theta$ )	Diferença ( $\Delta 2\theta$ )
12,66	12,76	-0,10
23,21	23,37	-0,16
25,56	25,73	-0,17
27,22	27,40	-0,18
38,85	38,94	-0,09
45,73	45,78	-0,05
49,16	49,31	-0,15
52,54	52,87	-0,33

Tabela 9 – Comparação dos picos experimentais de MoO<sub>x</sub> com a literatura (KL877 com fluxo de oxigênio de 4,5 sccm)

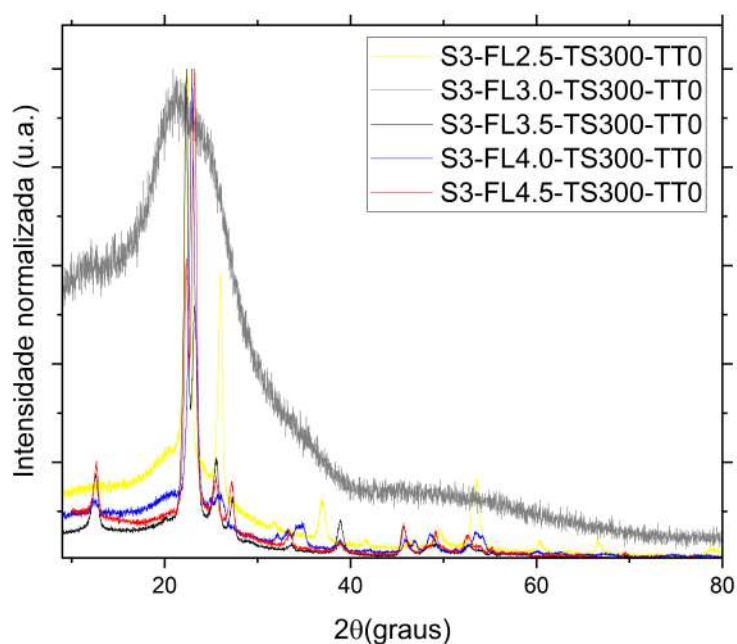


Figura 52 – Difratomogramas sobrepostos dos filmes.

### Análise dos difratogramas sobrepostos

Ao sobrepor os difratogramas, podemos notar que, para o filme S3-FL2.5-TS300-TT0 (2,5 sccm), existem alguns picos melhor definidos e outros em posições diferentes dos demais. Com isso, podemos afirmar com boa certeza que há uma fase distinta bem evidenciada nesse filme. Essa diferença foi confirmada pelo refinamento Rietveld, que indicou a presença de 57,22% de  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  e 42,78% de  $\alpha\text{-MoO}_3$  (PAVONI et al., 2023).

Essa diferença nos difratogramas reflete diretamente as condições de deposição, onde o fluxo de oxigênio mais baixo favorece a formação de  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ , uma fase característica de condições menos oxigenadas (PARISE et al., 1991).

Esses resultados reforçam o impacto crítico do controle de oxigênio durante o processo de deposição por sputtering, não apenas na composição das fases formadas, mas também nas propriedades estruturais e funcionais do filme, essenciais para aplicações específicas.

### Transmitância Óptica

A Figura 53 exibe os espectros de transmitância para os filmes de 2,5, 3,0, 3,5, 4,0 e 4,5 sccm. Nota-se que a transmitância aumenta com o aumento do fluxo de oxigênio, o que está associado a uma melhor organização estrutural e redução de defeitos no filme. Em filmes com fluxos mais baixos, observa-se menor transmitância devido à presença de subóxidos, enquanto filmes com fluxo de  $\text{O}_2$  mais elevados, como o de 4,5 sccm, apresentam maior transmitância,

sugerindo a predominância de fases cristalinas bem definidas, como  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> (GONÇALVES; NOGUEIRA-COSTA; FERREIRA, 2021).

Este comportamento é consistente com estudos que indicam que filmes depositados com maior concentração de oxigênio exibem maior transparência, enquanto aqueles depositados com menor concentração de oxigênio tendem a ser mais escuros devido à formação de fases subestequiométricas (BORAH; MOSTAKO; SAIKIA, 2019). Além disso, a presença de subóxidos em filmes menos oxigenados pode introduzir estados eletrônicos dentro da banda proibida, aumentando a absorção de luz e, conseqüentemente, reduzindo a transmitância (PAVONI et al., 2023). Portanto, o controle do fluxo de oxigênio durante a deposição é crucial para ajustar as propriedades ópticas dos filmes.

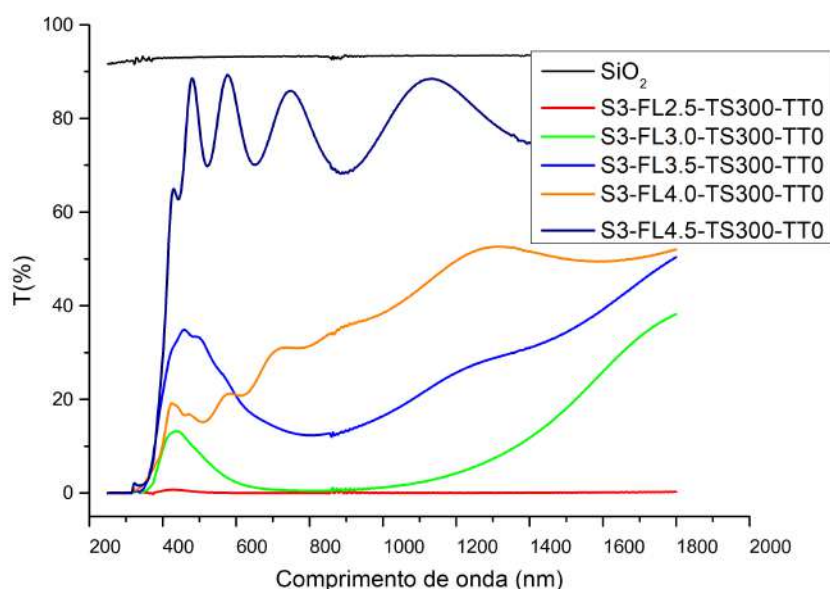


Figura 53 – Espectros de transmitância UV-Vis para os filmes S3-FL2.5-TS300-TT0, S3-FL3.0-TS300-TT0, S3-FL3.5-TS300-TT0, S3-FL4.0-TS300-TT0 e S3-FL4.5-TS300-TT0.

Os espectros de transmitância indicam que todos os filmes atuam como barreira eficiente à radiação ultravioleta, apresentando transmitância praticamente nula abaixo de aproximadamente 380 nm. No entanto, observa-se uma pequena elevação aparente da transmitância nas curvas verde e azul na região de UV profundo (abaixo de 300 nm). Esse aumento não representa um efeito físico real, mas sim uma limitação instrumental do espectrofotômetro, associada ao baixo fluxo de luz da lâmpada nessa faixa, aumento do ruído relativo, luz espalhada (stray light) e imprecisões na referência do substrato de vidro. Assim, esses desvios devem ser interpretados apenas como artefatos de medida.

Na região visível (400–700 nm) e no infravermelho próximo (700–2000 nm), a transmitância passa a depender fortemente do fluxo de oxigênio utilizado na deposição. O filme preparado com

2,5 sccm permanece altamente absorvedor em todo o intervalo espectral, enquanto os filmes depositados com fluxos intermediários e elevados (3,5–4,5 sccm) exibem transmitância moderada a elevada no visível e NIR, indicando maior transparência devido à formação predominante de fases mais estequiométricas.

### Determinação da Espessura do Filme

A Figura 54 mostra o espectro de transmitância do filme S3-FL4.5-TS300-TT0 (4,5 sccm), utilizado para calcular a espessura. Por meio do método de interferometria óptica, a espessura foi determinada como 510 nm. Este valor é consistente com os resultados obtidos por MEV, reforçando a precisão dos métodos empregados.

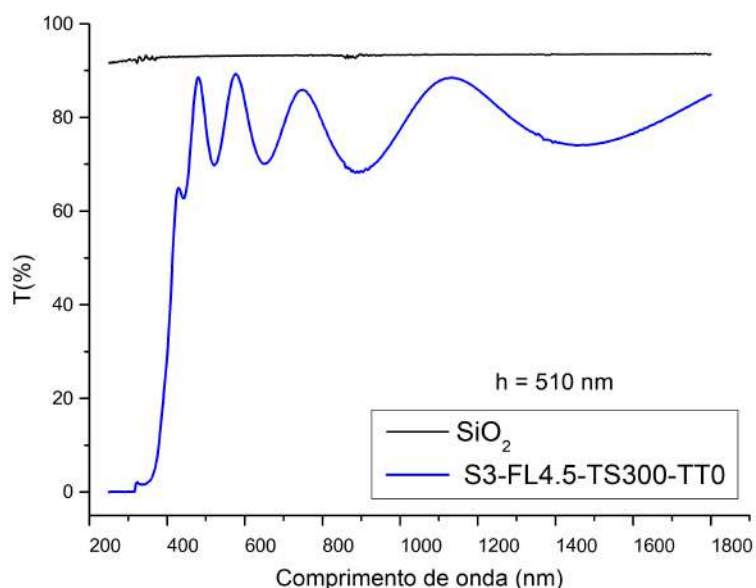


Figura 54 – Espectro UV-Vis do filme S3-FL4.5-TS300-TT0 para determinação da espessura.

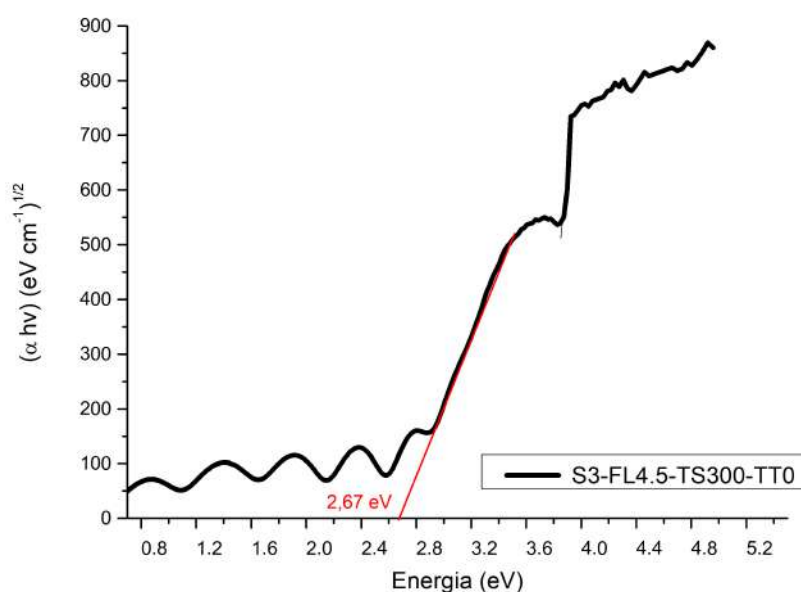


Figura 55 – Determinação do bandgap óptico do filme S3-FL4.5-TS300-TT0.

### Determinação do Bandgap Óptico

A Figura 55 apresenta o gráfico de Tauc para o filme depositado com o fluxo de 4,5 sccm, onde o *bandgap* óptico foi determinado como 2,67 eV. Esse valor pode ser comparado com o *bandgap* da fase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> com presença de subóxidos (BORAH; MOSTAKO; SAIKIA, 2019).

### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - filme S3-FL2.5-TS300-TT0

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada para caracterizar a morfologia superficial e a espessura do filme depositado com 2,5 sccm. As imagens obtidas permitiram avaliar a organização e distribuição dos grãos, além de mostrar a espessura do filme. A espessura medida foi de aproximadamente 593,6 nm, valor próximo ao dado obtido através da espectroscopia UV-Vis, demonstrando a coerência entre os métodos de análise.

As Figuras 56 e 57 apresentam as imagens da superfície do filme S3-FL2.5-TS300-TT0, em diferentes ampliações. Observa-se uma distribuição homogênea dos grãos, característica de filmes depositados por sputtering com condições controladas de oxigênio (GONÇALVES; NOGUEIRA-COSTA; FERREIRA, 2021). As Figuras 58 e 59 mostram imagens transversais do filme, revelando uma espessura de aproximadamente 593,6 nm. Este valor é próximo dos resultados de transmitância UV-Vis, reforçando a precisão dos métodos de caracterização utilizados.

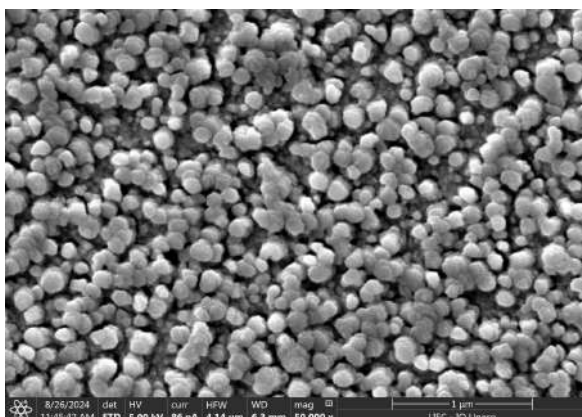


Figura 56 – Imagem MEV da superfície do filme S3-FL2.5-TS300-TT0.

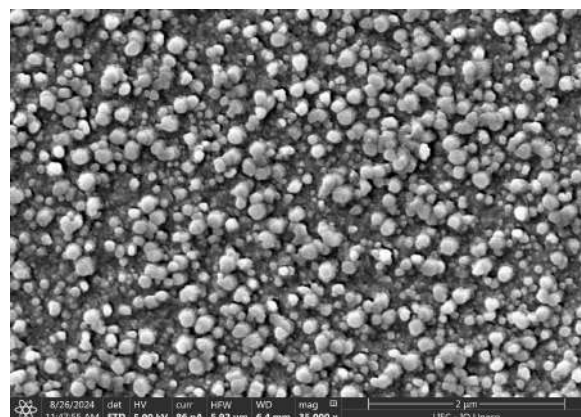


Figura 57 – Imagem MEV do filme S3-FL2.5-TS300-TT0 com magnificação intermediária.

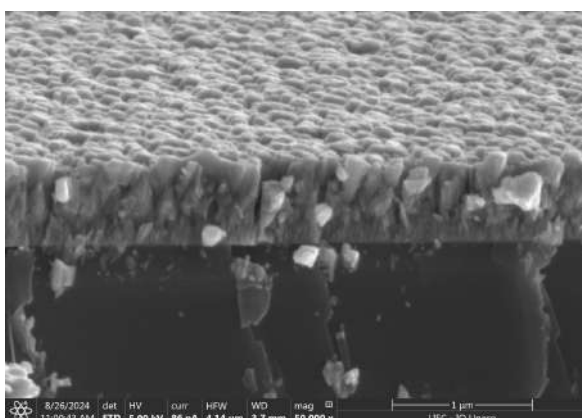


Figura 58 – Imagem MEV transversal do filme S3-FL2.5-TS300-TT0, revelando espessura de aproximadamente 593,6 nm.

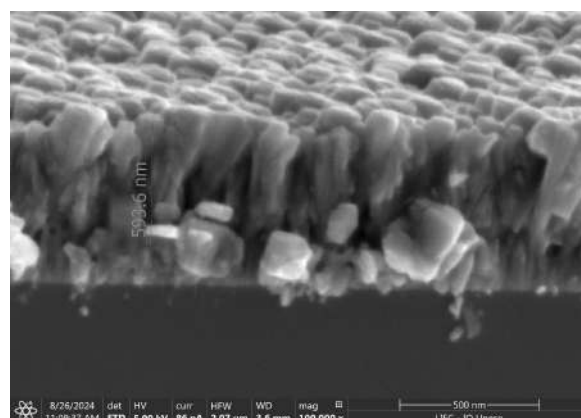


Figura 59 – Imagem MEV transversal do filme S3-FL2.5-TS300-TT0 com detalhes da interface substrato-filme.

### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - filme S3-FL3.5-TS300-TT0

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do filme permitiu caracterizar tanto a morfologia superficial quanto a espessura do filme depositado. As imagens revelam informações sobre a organização dos grãos, a uniformidade do filme e a interface substrato-filme.

A Figura 60 apresenta a imagem da superfície do filme S3-FL3.5-TS300-TT0. Observa-se uma distribuição homogênea dos grãos, característica de filmes depositados por *sputtering* reativo. A formação de grãos bem definidos e uniformes sugere condições adequadas de deposição, com controle eficiente do fluxo de oxigênio (GONÇALVES; NOGUEIRA-COSTA; FERREIRA, 2021).

As Figuras 61 e 62 mostram imagens transversais do filme depositado com fluxo de 3,5 sccm. A espessura medida do filme foi de aproximadamente 577,5 nm, valor consistente com os obtidos por espectroscopia UV-Vis. Além disso, as imagens evidenciam uma interface substrato-filme

bem definida e boa adesão, fatores cruciais para a estabilidade estrutural e funcional do material em aplicações tecnológicas.

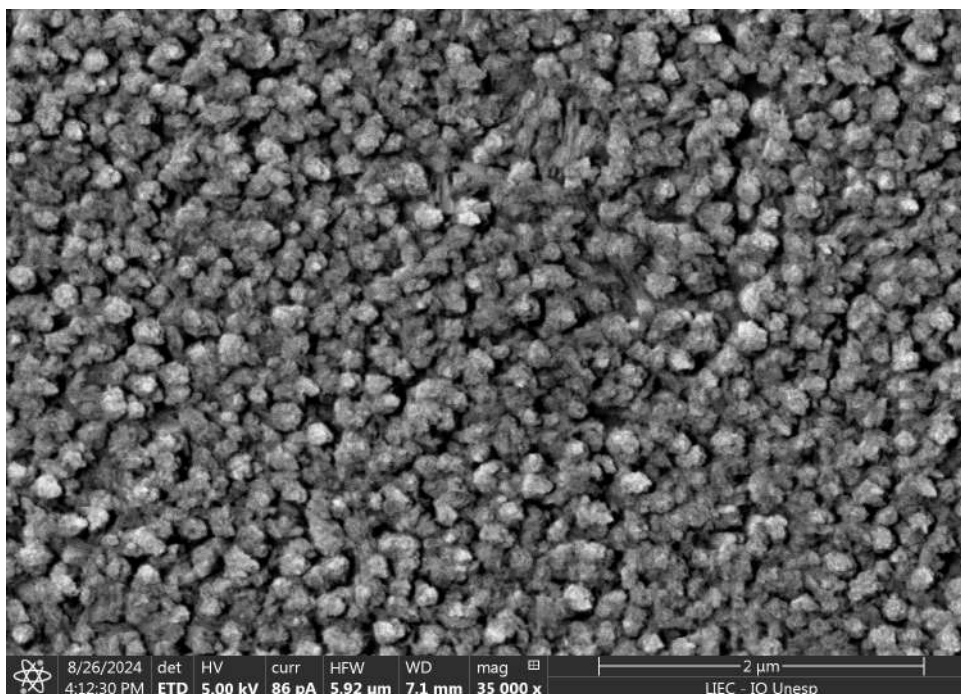


Figura 60 – Imagem MEV da superfície do filme S3-FL3.5-TS300-TT0, mostrando a distribuição homogênea de grãos.

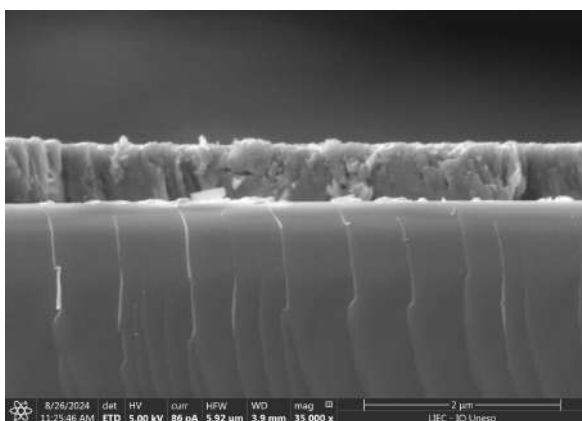


Figura 61 – Imagem MEV transversal do filme S3-FL3.5-TS300-TT0, revelando a espessura do filme (577,5 nm).

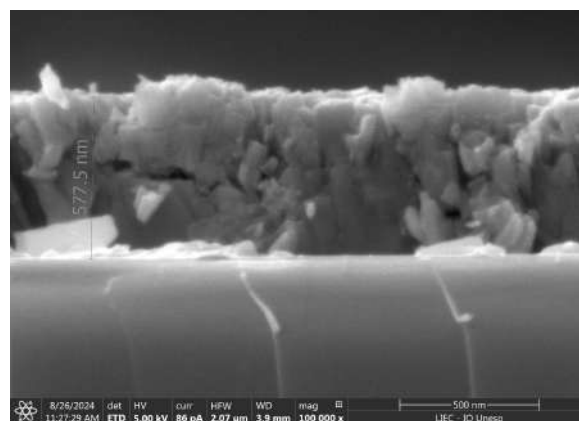


Figura 62 – Imagem MEV transversal da interface substrato-filme do filme S3-FL3.5-TS300-TT0.

### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - filme S3-FL4.0-TS300-TT0

A análise por MEV do filme revelou características distintas em relação aos filmes com fluxos de 2,5 e 3,5 sccm, permitindo uma visão sobre as diferenças estruturais e morfológicas e o quanto o aumento do fluxo de O<sub>2</sub> interferiu no crescimento do filme.

As imagens transversais (Figuras 63 e 64) mostram uma estrutura mais desorganizada em comparação com os outros fluxos de O<sub>2</sub>, evidenciada por irregularidades na interface substrato-filme. A superfície (Figura 65) apresenta fissuras e aglomerações de partículas.

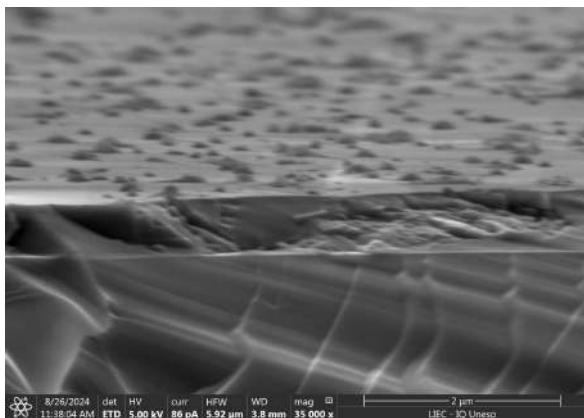


Figura 63 – Imagem MEV transversal do filme S3-FL4.0-TS300-TT0.

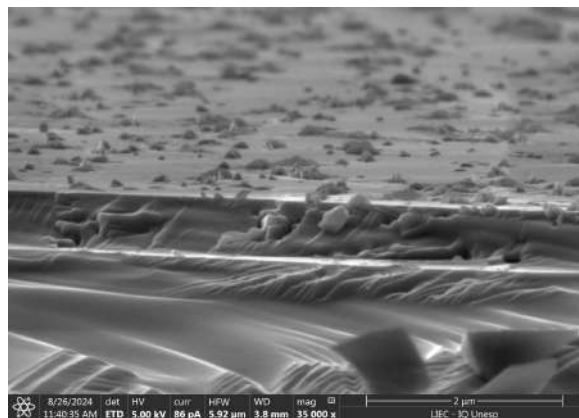


Figura 64 – Imagem MEV transversal do filme S3-FL4.0-TS300-TT0 com detalhes da interface.

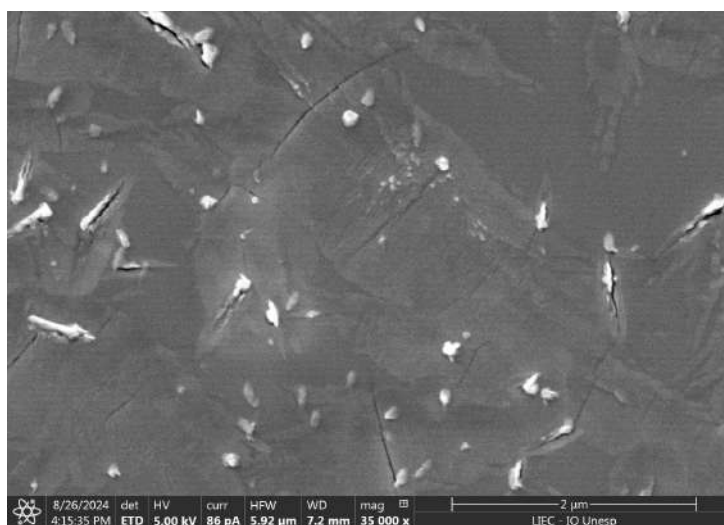


Figura 65 – Imagem MEV da superfície do filme S3-FL4.0-TS300-TT0.

Ao comparar o resultado dos três filmes, é possível destacar os seguintes pontos:

**Morfologia Superficial:** Enquanto os filmes depositados com fluxo de 2,5 e 3,5 sccm mostraram superfícies homogêneas e bem organizadas, o filme depositado com 4,0 sccm revelou fissuras e aglomerações, possivelmente relacionadas a variações na taxa de crescimento do filme ou à saturação de oxigênio durante o processo.

**Adesão e Interface:** A interface substrato-filme depositado com fluxo de 4,0 sccm apresentou irregularidades mais pronunciadas em relação aos outros filmes, o que pode impactar negativamente a estabilidade mecânica e as propriedades optoeletrônicas do filme.

Os resultados obtidos para o filme depositado com fluxo de 4,0 sccm destacam a importância de otimizar o fluxo de oxigênio durante o sputtering. Em comparação, os filmes depositados com fluxo de 2,5 e 3,5 sccm apresentaram melhores características estruturais e morfológicas, foi possível observar que para deposição de  $\text{Mo}_x$  nesta temperatura de  $600^\circ\text{C}$  fluxos moderados de oxigênio promovem maior qualidade nos filmes depositados. Essas diferenças são consistentes com estudos prévios (BORAH; MOSTAKO; SAIKIA, 2019), que enfatizam o impacto crítico do controle de parâmetros durante a deposição reativa de  $\text{MoO}_x$ .

### Análise por EDS e comparação

Tabela 10 – Composição elementar obtida por EDS em wt% e proporções atômicas para os filmes depositados com 2,5, 3,5 e 4,0 sccm de oxigênio.

Fluxo (sccm)	Mo (wt%)	O (wt%)	Si (wt%)	Proporção Atômica (Mo:O:Si)
2,5	63,2 ± 0,3	24,6 ± 0,3	12,2 ± 0,1	1,00 : 2,33 : 0,66
3,5	56,6 ± 0,2	26,1 ± 0,2	17,2 ± 0,1	1,00 : 2,77 : 1,04
4,0	46,2 ± 0,2	29,9 ± 0,2	24,0 ± 0,2	1,00 : 3,88 : 1,77

O filme depositado com fluxo de 2,5 sccm apresentou a maior concentração de molibdênio (63,2 wt%), indicando predominância desse elemento na composição. A concentração de oxigênio foi a menor entre as amostras (24,6 wt%), sugerindo menor oxidação ou presença de fases ricas em Mo. A fração de silício foi moderada (12,2 wt%), provavelmente devido à contribuição do substrato de Si.

No filme depositado com fluxo de 3,5 sccm tivemos uma concentração intermediária de Mo (56,6 wt%) e de oxigênio (26,1 wt%). O aumento da fração de oxigênio em comparação ao filme de 2,5 sccm indica maior oxidação, coerente com o fluxo de oxigênio durante a deposição. A fração de Si (17,2 wt%) foi maior, sugerindo maior influência do substrato na análise.

Já para o filme depositado com 4,0 sccm, apresentou a menor concentração de Mo (46,2 wt%) e a maior de oxigênio (29,9 wt%), indicando maior oxidação e presença de fases oxidativas como  $\text{MoO}_3$ . A fração de silício foi significativamente alta (24,0 wt%), possivelmente devido à menor espessura do filme ou maior interação com o substrato.

Essa análise demonstra a transição nas fases de  $\text{MoO}_x$  conforme o fluxo de oxigênio aumenta durante o processo de sputtering. A redução na fração de Mo e o aumento de O de 2,5 sccm para 4,0 sccm indicam uma progressiva oxidação, consistente com a formação de  $\text{MoO}_3$  predominante no filme depositado com 4,0 sccm. A maior fração de Si no filme com fluxo de 4,0 sccm pode indicar menor espessura do filme ou maior interação do feixe de elétrons com o substrato.



Figura 66 – EDS do filme S3-FL2.5-TS300-TT0.



Figura 67 – EDS do filme S3-FL3.5-TS300-TT0.



Figura 68 – EDS do filme S3-FL4.0-TS300-TT0.

### Análise Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica essencial para a identificação das fases cristalinas e dos modos vibracionais em sistemas à base de molibdênio. A Figura 69 apresenta os espectros Raman obtidos para os filmes de  $\text{MoO}_x$  depositados com fluxos de oxigênio variando entre 2,5 e 4,5 sccm, com os principais modos vibracionais.

### Espectro Raman Detalhado e Identificação de Subóxidos

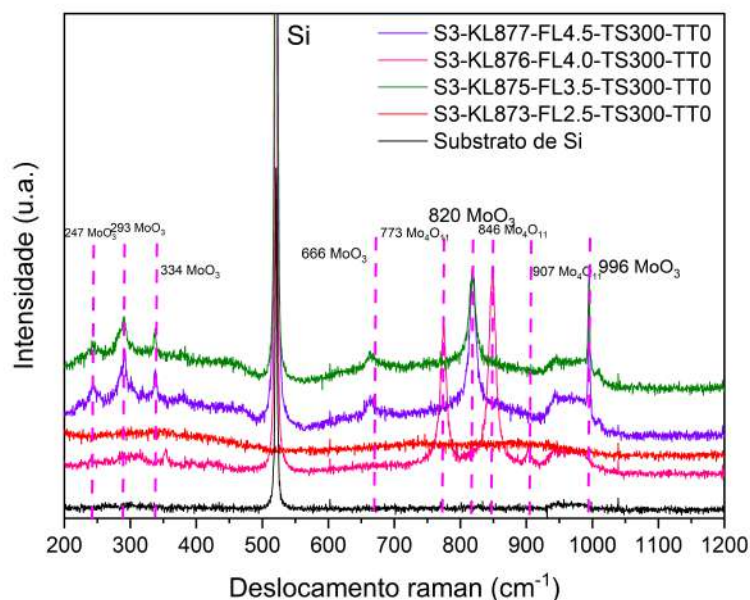


Figura 69 – Espectros Raman para diferentes fluxos de oxigênio, com identificação dos principais modos vibracionais.

A Figura 69 evidencia que os filmes depositados com fluxos intermediários (3,0, 3,5 e 4,0 sccm) apresentam picos Raman intensos e bem definidos, característicos da fase ortorrômbica  $\alpha\text{-MoO}_3$ . Entre os modos mais representativos dessa fase destacam-se as bandas em 247, 293 e 334  $\text{cm}^{-1}$  (deformações O–Mo–O/Mo–O–Mo), 666  $\text{cm}^{-1}$  (modo de flexão O–Mo–O), 820  $\text{cm}^{-1}$  (vibração de ponte Mo–O–Mo) e o modo mais intenso em 996  $\text{cm}^{-1}$ , atribuído ao estiramento terminal Mo=O. Todos esses modos estão de acordo com os valores reportados por Dieterle e Mestl (DIETERLE; MESTL, 2002) para a fase  $\alpha\text{-MoO}_3$ .

Por outro lado, os filmes depositados sob fluxos extremos (2,5 e 4,5 sccm) exibem bandas menos definidas ou redução significativa da intensidade dos modos característicos de  $\text{MoO}_3$ , indicando maior desordem estrutural ou a presença de subóxidos.

Além dos modos da fase estequiométrica, observa-se também a presença de bandas atribuídas ao subóxido  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ , especialmente no filme depositado com 2,5 sccm e, em menor intensidade, no de 4,5 sccm. Conforme Dieterle e Mestl (DIETERLE; MESTL, 2002), o  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  apresenta modos característicos em torno de 773 e 846  $\text{cm}^{-1}$ , associados a vibrações de ponte O–Mo–O/Mo–O–Mo em unidades tetragonais distorcidas, além do modo intenso em 907  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento terminal Mo=O do subóxido.

Nos filmes de 2,5 sccm, esses modos tornam-se mais evidentes, enquanto o estiramento terminal em 996  $\text{cm}^{-1}$  apresenta forte redução de intensidade, sugerindo maior grau de redução e predominância de  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ . Já entre 3,0 e 4,0 sccm, predominam claramente os modos da

fase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, indicando melhor organização estrutural. Em 4,5 sccm, observam-se novamente bandas associadas ao Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, sugerindo que o excesso de oxigênio durante a deposição pode comprometer o crescimento cristalino ideal.

Esses resultados confirmam que o fluxo de oxigênio exerce influência direta sobre as fases formadas nos filmes de MoO<sub>x</sub>. Fluxos intermediários favorecem a formação da fase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, enquanto fluxos muito baixos ou muito altos resultam em subóxidos ou maior desordem estrutural, em concordância com o comportamento descrito por Dieterle e Mestl (DIETERLE; MESTL, 2002).

## 5.4 Comparação Geral das Três Séries de Deposição

### Principais Resultados de Cada Série

Na primeira série, representada pelo filme S1-FL4-TS80-TT150-600, a deposição ocorreu a 80 °C com fluxo de oxigênio fixo em 4,0 sccm, seguida de tratamento térmico até 600 °C. A partir de 150 °C, os filmes passaram a apresentar organização estrutural, com a fase  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> surgindo em 300 °C e se consolidando entre 450 °C e 600 °C. A resposta óptica seguiu essa evolução, com bandgap inicial de 2,86 eV a temperatura ambiente, reduzindo para 2,80 eV em 150 °C e atingindo 2,10 eV em 300 °C, acompanhando a transição para subóxidos. Em 450 °C, o bandgap atingiu 2,05 eV, refletindo a presença de Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> e MoO<sub>2</sub>.

Na segunda série, composta pelos filmes S2-FL2.5-4.0-TS80-TT250-350, a deposição ocorreu a 80 °C, com fluxo de oxigênio variando entre 2,5 e 4,0 sccm. Os filmes foram tratados termicamente até 350 °C. Aos 250 °C, foi possível observar a formação de estruturas cristalinas intermediárias, e em 300 °C, a transição progressiva entre subóxidos e  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>. O comportamento óptico apresentou um bandgap de 2,27 eV para 3,0 sccm, aumentando gradualmente para 2,50 eV em 4,0 sccm, refletindo a diminuição da fração de Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> e a predominância da fase  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>.

Na terceira série, que inclui os filmes S3-FL2.5-4.5-TS300-TT0, a deposição foi realizada a 300 °C, sem tratamento térmico adicional. Nesta condição, os filmes apresentaram organização estrutural significativa logo após a deposição. A análise estrutural indicou que Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> predominou em fluxos mais baixos de oxigênio, enquanto  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> se tornou a fase principal para fluxos superiores a 4,0 sccm. A resposta óptica acompanhou essa evolução, com bandgap de 2,55 a 2,67 eV, confirmando a maior estabilização da fase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> conforme o fluxo de oxigênio aumentou.

## 6 CONCLUSÃO

A comparação das três séries demonstra que a temperatura de deposição e o fluxo de oxigênio influenciam diretamente a formação das fases estruturais e suas propriedades ópticas. Nos filmes da primeira e segunda série, a deposição a 80 °C resultou em estruturas menos organizadas inicialmente, sendo necessário tratamento térmico para promover uma maior organização cristalina. Na primeira série, a fase  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> começou a surgir em 300 °C e se consolidou em temperaturas mais elevadas, enquanto na segunda série, essa transição ocorreu de forma mais controlada entre 250 °C e 350 °C, influenciada pelo fluxo de oxigênio.

Na terceira série, a deposição a 300 °C favoreceu a formação direta de estruturas cristalinas sem a necessidade de tratamento térmico posterior. Essa tendência foi confirmada pela análise óptica, onde os filmes da terceira série apresentaram bandgaps mais elevados, refletindo a maior organização estrutural e a redução da quantidade de subóxidos.

O fluxo de oxigênio demonstrou uma influência direta sobre as propriedades estruturais e ópticas dos filmes, sendo possível controlar a fração de Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> e  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> apenas ajustando essa variável. Para fluxos abaixo de 3,0 sccm, a formação de Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> foi favorecida, enquanto fluxos mais elevados estabilizaram a fase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, impactando diretamente o bandgap óptico e as propriedades eletrônicas dos filmes. Esse controle pode ser explorado para ajustar o comportamento optoeletrônico dos filmes conforme a necessidade da aplicação.

Com base nesses resultados, a presente investigação teve como objetivo compreender a influência dos fluxos de oxigênio, das temperaturas de deposição e dos tratamentos térmicos nas propriedades estruturais, ópticas e morfológicas de filmes finos de MoO<sub>x</sub> obtidos por *sputtering* reativo. A partir do conjunto de análises discutidas, foi possível estabelecer relações claras entre as condições de processamento e a formação de diferentes fases de molibdênio.

As análises estruturais e composicionais revelaram que o fluxo de oxigênio, temperatura de deposição e a temperatura dos tratamentos térmicos são determinantes na formação das fases cristalinas e nas propriedades dos filmes.

Fluxos baixos (2,5 sccm) favoreceram a formação de subóxidos, como Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, caracterizados por baixa cristalinidade e propriedades ópticas limitadas. Por outro lado, fluxos intermediários (3,0–3,5 sccm) resultaram na predominância da fase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, com excelente cristalinidade e valores de *bandgap* próximos ao esperado para esta fase (2,7 eV).

Os tratamentos térmicos aplicados às amostras depositadas entre 80 °C e 150 °C foram fundamentais para promover a organização estrutural e a transição para fases cristalinas estáveis. Em temperaturas acima de 300 °C, a formação da fase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> foi confirmada pelos difratogramas de raios X, enquanto tratamentos em temperaturas inferiores resultaram predominantemente em filmes amorfos. Esse comportamento se destacou na primeira e na segunda séries, complementando

a discussão estrutural apresentada.

Do ponto de vista morfológico da superfície, as análises de MEV revelaram que os filmes S3-FL2.5-TS300-TT0, S3-FL3.5-TS300-TT0 e S3-FL4.0-TS300-TT0 produzidos com fluxos intermediários apresentaram maior uniformidade e melhor organização superficial.

Além disso, a espectroscopia Raman permitiu identificar os modos vibracionais característicos da fase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> quando essa fase foi estabilizada, enquanto fluxos baixos apresentaram assinaturas de subóxidos, em concordância com o comportamento estrutural e óptico previamente discutido.

Os valores de *bandgap* óptico variaram entre 2,1 e 2,7 eV, refletindo diretamente o tipo de fase formada e o grau de cristalinidade alcançado. Filmes com fluxos intermediários apresentaram *bandgaps* próximos ao valor esperado para a fase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, reforçando o potencial desses materiais para aplicações optoeletrônicas, sensores e dispositivos fotocatalíticos.

Este trabalho contribui para o entendimento da relação entre parâmetros de deposição, tratamento térmico e propriedades estruturais e ópticas de filmes de MoO<sub>x</sub>. Os resultados demonstram que o controle preciso do fluxo de oxigênio e da temperatura é essencial para ajustar a formação de fases, o grau de cristalinidade e o desempenho óptico, fornecendo diretrizes relevantes para o desenvolvimento de filmes funcionais aplicáveis a diversas tecnologias.

## Referências

AHMED, S. Reactive sputtering deposition of molybdenum thin films: bandgap engineering and phase evolution. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, v. 41, p. 041201, 2023.

ANDERSSON, G.; MAGNÉLI, A. On the crystal structure of molybdenum trioxide. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 4, p. 793–797, 1950. Disponível em: <<https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.04-0793>>. Acesso em: 23 set. 2025.

BALENDHRAN, S. et al. Enhanced charge carrier mobility in two-dimensional high dielectric molybdenum oxide. *Advanced Materials*, v. 25, n. 1, p. 109–114, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.201203346>>.

BIRKHOLZ, M. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. ISBN 9783527310526.

BOGAERTS, A. *Plasma Technology: Processes and Modeling*. Amsterdam: Elsevier, 2009. ISBN 9780444527077.

BORAH, D. J.; MOSTAKO, A. T. T.; SAIKIA, P. K. Effect of thickness and post deposition annealing temperature on the structural and optical properties of thermally evaporated molybdenum oxide films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 93, p. 111–122, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.01.001>>.

BORTOTI, A. A. *-MoO nanoestruturado: obtenção, caracterização e estudo das propriedades*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Estadual do Centro-Oeste, 2019. Disponível em: <<https://tede.unicentro.br/jspui/bitstream/jspui/984/2/ANDRESSA%20ANTUNES%20BORTOTI.pdf>>.

BRAGA, A. F. B. Caracterização ótica e Microestrutural de Filmes Finos de MoO para Aplicação em Células Solares Orgânicas. *Revista Matéria*, 2016. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/rmat/a/cd3K666ygCMwzrh5nfKQjNr/>>. Acesso em: 5 dez. 2024.

BUSCA, G. The surface of molybdenum: A critical review. *Catalysis Today*, v. 27, n. 3-4, p. 457–496, 1996.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 8th. ed. New York: Wiley, 2010.

CASTRO, I. A. et al. Molybdenum oxides – from fundamentals to functionality. *Advanced Materials*, v. 29, n. 40, p. 1701619, 2017.

CHANG, W.-C. et al. Crystal growth and structure characterization of molybdenum oxide thin films prepared by reactive sputtering. *CrystEngComm*, v. 13, p. 5125–5131, 2011.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of X-ray Diffraction*. 3rd. ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2001. ISBN 9780201610918.

DIETERLE, M.; MESTL, G. Raman spectroscopy of molybdenum oxides part ii. resonance raman spectroscopic characterization of the molybdenum oxides molybdenum trioxide and molybdenum pentoxide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 4, n. 5, p. 822–826, 2002. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2002/cp/b107046k>>.

FERNÁNDEZ, A. Phase transition in moox films by reactive sputtering: Structural and optical characterization. *Journal of Materials Science*, 2022.

GOLDSTEIN, J. et al. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 4th. ed. [S.l.]: Springer, 2018. ISBN 9781493966745.

GONÇALVES, H. P.; NOGUEIRA-COSTA, P. V.; FERREIRA, C. L. Caracterização óptica e Microestrutural de Filmes Finos de MoO para Aplicação em Células Solares Orgânicas. *Matéria*, v. 26, n. 4, 2021. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/rmat/a/cd3K666ygCMwzrh5nfKQjNr/>>.

HECHT, E. *Optics*. 5th. ed. [S.l.]: Pearson, 2016. ISBN 9780133977226.

HUSSAIN, S. et al. Synthesis of atomically thin  $\alpha$ -moo films by rf sputtering: Properties and applications. *Nanoscale*, v. 8, p. 4340–4350, 2016.

KODAN, N.; SINGH, A. P.; VANDICHEL, M. Favorable band edge alignment and increased visible light absorption in -moo/-moo oxide heterojunction for enhanced photoelectrochemical performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 43, n. 33, p. 15773–15783, 2018.

KUMAR, P. Optical properties of moox thin films: The impact of oxygen flow on bandgap and transparency. *Optical Materials*, 2023.

LEE, J. H. Effects of oxygen flow rate on the electrical and optical properties of moox thin films. *Thin Film Research*, v. 29, p. 98–107, 2022.

LIU, X. et al. Two-dimensional -moo@c nanosheets as high-performance negative materials for supercapacitors with excellent cycling stability. *RSC Advances*, v. 10, n. 30, p. 17497–17505, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/d0ra01258k>>.

MARTIN, P. M. *Handbook of Thin Film Deposition*. 3rd. ed. [S.l.]: Elsevier, 2018. ISBN 9780128130858.

MOROSANU, C. et al. Sputtered molybdenum oxide films: Growth and applications. In: \_\_\_\_\_. *Diamond Based Composites and Related Materials*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997. p. 127–153.

OHRING, M. *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*. 2nd. ed. San Diego: Academic Press, 2002. ISBN 9780125249751.

PARISE, J. B. et al. -(moo) produced from a novel freeze drying route. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 93, n. 1, p. 193–201, 1991. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90200-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90200-2)>.

PAVONI, E. et al. First-principles calculation of moo and moox electronic and optical properties compared with experimental data. *Nanomaterials*, v. 13, n. 8, p. 1319, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/nano13081319>>.

SANTOS, P. Investigating the role of oxygen vacancies in moo thin films deposited by sputtering. *Journal of Applied Physics*, v. 135, p. 045103, 2023.

SCHNEIDER, M. et al. Dynamic evolution of internal stress, grain growth, and crystallographic texture in arc-evaporated alumin thin films using in-situ synchrotron x-ray diffraction. *arXiv*, v. 2312.13160, 2023. Disponível em: <<https://arxiv.org/abs/2312.13160>>.

- SILVA, J. P. *Síntese e caracterização de fases polimórficas do trióxido de molibdênio (MoO) e suas propriedades eletrocromicas e de sensor de gás*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Estadual Paulista, 2016. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/items/7636987c-8f2e-4a8a-a214-bb72027f6924>>.
- SIMCHI, H. et al. Characterization of reactively sputtered molybdenum oxide films for solar cell application. *Journal of Applied Physics*, v. 114, n. 1, p. 013708, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4813215>>.
- SIVADAS, D.; BHATIA, S.; NAIR, P. Efficiency limits of perovskite solar cells with transition metal oxides as hole transport layers. *arXiv preprint arXiv:2106.03881*, 2021. Disponível em: <<https://arxiv.org/abs/2106.03881>>.
- SMITH, D. L. *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*. New York: McGraw-Hill, 1995. ISBN 9780070585027.
- SMITH, E.; DENT, G. *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2019. ISBN 9780471497943.
- TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi (b)*, v. 15, n. 2, p. 627–637, 1966.
- WANG, L. et al. Morphology evolution and quantitative analysis of -moo and -moo. *High Temperature Materials and Processes*, v. 39, n. 1, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1515/htmp-2020-0093>>.
- WANG, Y. Optical and electrical characterization of sputtered moox thin films: A systematic study of oxygen flow variation. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2021.
- YAHIA, I. S. Influence of oxygen flow rate on the structural and optical properties of moox thin films prepared by reactive sputtering. *Materials Research Express*, 2020.
- YAO, D. D. et al. Investigation of the electrical and optical properties of molybdenum oxide thin films. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, p. 10867–10873, 2014.
- ZHENG, H. et al. Nanostructured molybdenum oxides: Gas sensors, photodetectors, and catalysts. *Advanced Functional Materials*, v. 21, p. 2175–2190, 2011.
- ZHU, Y. et al. Nanostructured moo for efficient energy and environmental catalysis. *Molecules*, v. 25, n. 1, p. 18, 2020. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1420-3049/25/1/18>>.

## APÊNDICE A – Determinação do Alargamento Instrumental no DRX Usando Origin e Função Gaussiana e resumo dos resultados.

### Determinação do Alargamento Instrumental no DRX

Para a determinação do alargamento instrumental no difratômetro Rigaku D/MAX-2100/PC foi utilizada como padrão uma amostra comercial de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), na fase rutilo, de alta pureza. Este material foi escolhido por apresentar picos de difração bem definidos e intensos, amplamente descritos na literatura, sendo adequado para a calibração do equipamento. As medidas foram realizadas nas mesmas condições experimentais empregadas para os filmes de  $\text{MoO}_x$ , garantindo consistência na comparação dos resultados.

Na Figura 70 podem ser observados os difratogramas obtidos para o  $\text{TiO}_2$ , medidos em diferentes datas, sobrepostos com o objetivo de verificar a estabilidade do equipamento e confirmar o bom funcionamento do sistema de DRX ao longo do período de análises.

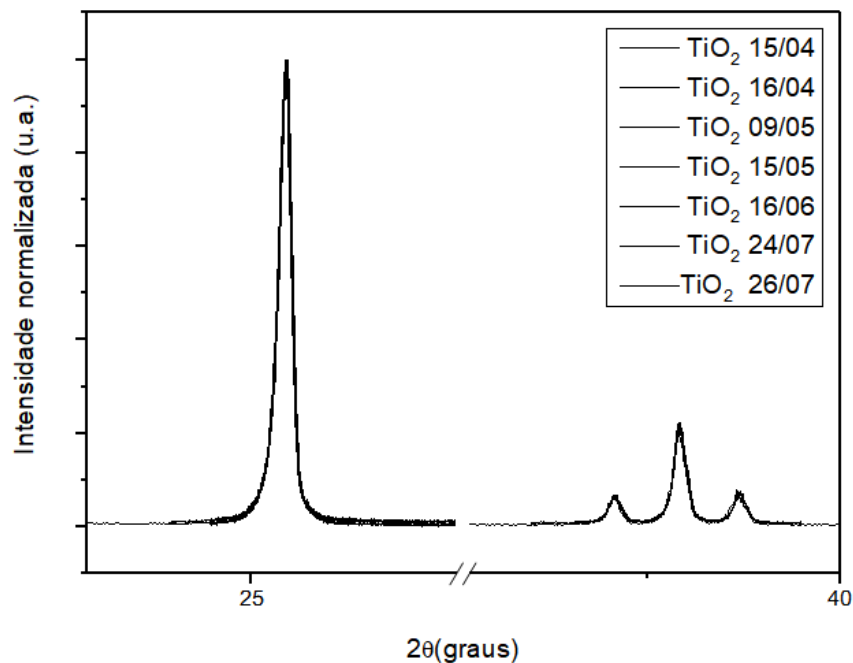


Figura 70 – Difratogramas de  $\text{TiO}_2$  sobrepostos.  
Fonte: Autoria própria.

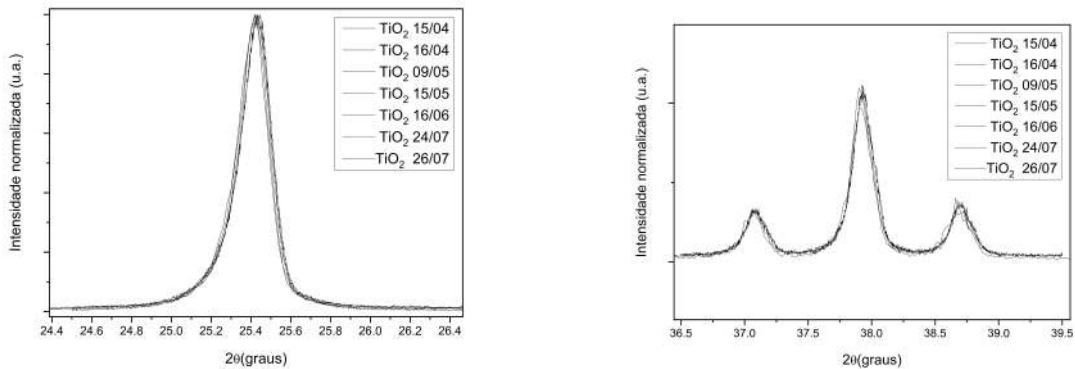


Figura 71 – Difratoograma do pó comercial de  $\text{TiO}_2$  aproximado no pico 1. Figura 72 – Difratoograma do pó comercial de  $\text{TiO}_2$  aproximado no pico 2.

Fonte: Autoria própria.

O alargamento instrumental foi determinado a partir de uma amostra padrão medida em um difratômetro de raios X. Os dados foram analisados no software Origin, ajustando os picos de difração com uma função gaussiana. A largura à meia altura (FWHM) foi obtida para o padrão, resultando em um alargamento instrumental ( $\beta_{\text{Instrument}} = 0.02678^\circ$ ).

Em seguida, o FWHM total da amostra de interesse foi medido ( $\beta_{\text{Total}} = 0.19688^\circ$ ). Usando a equação:

$$\beta_{\text{sample}} = \sqrt{\beta_{\text{Total}}^2 - \beta_{\text{Instrument}}^2} \quad (\text{A.1})$$

o alargamento devido à amostra foi calculado como  $0.19505^\circ$ .

Data	$2\theta$ ( $^\circ$ )	Desvio ( $^\circ$ )	Desvio por ponto ( $^\circ$ )	FWHM ( $^\circ$ )	Erro FWHM ( $^\circ$ )
15/04	25.28	+0.002	0.002	0.202	0.001
16/04	25.432	+0.006	0.006	0.200	0.001
15/05	25.431	+0.005	0.005	0.201	0.001
16/06	25.429	+0.003	0.003	0.200	0.001
09/05	25.419	-0.007	0.007	0.199	0.002
24/07	25.421	-0.005	0.005	0.200	0.001
26/07	25.420	-0.006	0.006	0.201	0.001
<b>Média</b>	<b>25.426</b>	-	<b>DQM = 0.0047</b>	<b>0.201</b>	-

Tabela 11 – Desvios em relação à média calculada para o pico (100) de maior intensidade ( $25.426^\circ$ ), com valores de FWHM, erros associados e desvio quadrático médio (DQM).

<b>Data</b>	<b>2<math>\theta</math> (°)</b>	<b>Desvio (°)</b>	<b>Desvio por ponto (°)</b>	<b>FWHM (°)</b>	<b>Erro FWHM (°)</b>
15/04	37.923	-0.001	0.001	0.200	0.002
16/04	37.928	+0.004	0.004	0.200	0.001
09/05	37.927	+0.003	0.003	0.200	0.002
15/05	37.925	+0.001	0.001	0.190	0.002
16/06	37.920	-0.004	0.004	0.190	0.002
24/07	37.923	-0.001	0.001	0.192	0.001
26/07	37.922	-0.002	0.002	0.201	0.004
<b>Média</b>	<b>37.924</b>	-	<b>DQM = 0.0026</b>	<b>0.196</b>	-

Tabela 12 – Desvios em relação à média calculada para o segundo pico (004) de maior intensidade (37.924°), com valores de FWHM, erros associados e desvio quadrático médio (DQM).

A média dos valores de  $2\theta$  para o pico de maior intensidade foi  $25.426^\circ \pm 0.005^\circ$ . O desvio padrão dos valores medidos foi de  $0.0051^\circ$ . O desvio quadrático médio calculado foi  $0.0047^\circ$ .

Para o segundo pico de maior intensidade, a média dos valores de  $2\theta$  foi  $37.924^\circ \pm 0.0028^\circ$ , com um desvio padrão de  $0.0028^\circ$  e um desvio quadrático médio de  $0.0026^\circ$ .