

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

HUGO PEDRA GONÇALVES

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO
DEPOSITADOS POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA REATIVA**

**RIO DE JANEIRO
2020**

HUGO PEDRA GONÇALVES

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO
DEPOSITADOS POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA REATIVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia,
como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre
em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Leila Rosa de Oliveira Cruz, D.Sc.

Rio de Janeiro

2020

©2020

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Pedra Gonçalves, Hugo.

Caracterização de Filmes Finos de Óxido de Molibdênio Depositados por Pulverização Catódica Reativa / Hugo Pedra Gonçalves. – Rio de Janeiro, 2020.

60 f.

Orientador(es): Leila Rosa de Oliveira Cruz.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2020.

1. óxido de molibdênio. pulverização catódica. microestrutura. propriedades óticas. i. Rosa de Oliveira Cruz, Leila (orient.)

HUGO PEDRA GONÇALVES

**Caracterização de Filmes Finos de Óxido de Molibdênio
Depositados por Pulverização Catódica Reativa**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Leila Rosa de Oliveira Cruz.

Aprovado em Rio de Janeiro, 21 de dezembro de 2020, pela seguinte banca examinadora:

Prof^a. **Leila Rosa de Oliveira Cruz** - D.Sc. do IME - Presidente

Prof. **Carlos Luiz Ferreira** - D.Sc. do IME

Prof. **Ronaldo Sergio de Biasi** - Ph.D. do IME

Prof. **Cristiano Legnani** - D.Sc. da UFJF.

Rio de Janeiro
2020

*Dedico este trabalho à minha noiva, à minha família,
aos meus cachorros e aos meus amigos
que me ajudaram a concluir mais essa etapa.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a minha orientadora por todas as reflexões, ensinamentos e críticas construtivas ao longo do mestrado. Graças a essas ajudas me torno, ao final do mestrado, uma pessoa melhor individualmente e profissionalmente. Porém, sem dúvida, é necessário continuar evoluindo e se aprimorando.

Agradeço a minha noiva (Kassia Regina) e aos meus cachorros (Bella e Chico) que me alegraram incondicionalmente em dias em que havia nuvens negras no céu. Assim como eles, a minha família participou ativamente dos meus momentos mais difíceis. A vocês só tenho a agradecer e continuar agradecendo. Além do suporte moral, o suporte financeiro foi determinante para que eu pudesse iniciar e finalizar o mestrado. Novamente, obrigado e tentarei ainda recompensá-los!

Agradeço aos meus amigos da pós-graduação do IME. Em especial, aqueles que ingressaram comigo, pois com eles eu passei por frequentes momentos de união e alegria para encarar os desafios impostos pelos professores.

É também aos professores do IME e a todos que eu tive ao longo da minha trajetória acadêmica que eu agradeço por todos os seus ensinamentos. Esses ensinamentos me ajudaram a chegar onde estou. Em geral, eu fico muito feliz pelas minhas escolhas e o meu ingresso ao mestrado do IME foi com certeza mais uma boa escolha devido aos professores que aqui conheci.

Por fim, agradeço ao Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais (NANOFAB-UERJ) e ao Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X da UFF (LDRX-UFF) por disponibilizarem suas instalações bem como seus operadores, os quais foram muito solícitos.

*"Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo,
qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim."
(Chico Xavier)*

RESUMO

O MoO_3 possui ampla possibilidade de aplicações, dentre elas fotocatalisadores, células solares orgânicas, diodos orgânicos emissores de luz e sensores de gases. Neste trabalho, as propriedades microestruturais e óticas de filmes finos de MoO_3 foram investigadas em função dos parâmetros de deposição. Os filmes foram produzidos sobre substratos de vidro utilizando a técnica de pulverização catódica reativa com radiofrequência e magnetos e variando a temperatura de substrato, de 20 °C a 400 °C, a potência de trabalho, de 125 W a 205 W, e o percentual de oxigênio, de 17% a 30%. Os resultados mostraram que os aumentos da temperatura do substrato e do percentual de oxigênio contribuíram para a cristalização dos filmes de MoO_3 . Os filmes são amorfos ou nanocristalinos quando depositados em temperaturas abaixo de 200 °C e com percentuais de oxigênio inferiores a 23%. Nas temperaturas acima de 200 °C, os filmes são cristalinos e constituídos pelas fases $\beta\text{-MoO}_3$ e $\alpha\text{-MoO}_3$, com o percentual da fase $\alpha\text{-MoO}_3$ aumentando com a temperatura. Nas deposições com percentuais de oxigênio acima de 23%, os filmes são cristalinos e possuem as duas fases, $\alpha\text{-MoO}_3$ e $\beta\text{-MoO}_3$, sendo que a fase $\alpha\text{-MoO}_3$ é favorecida com o aumento do percentual de oxigênio, o qual também favorece o surgimento de óxidos sub-estequiométricos. A banda proibida aumentou com a temperatura de deposição, variando entre 2,73 eV e 3,10 eV, mostrando que a temperatura do substrato pode ser usada como parâmetro controlador da banda proibida. A banda proibida não variou com o percentual de oxigênio, exceto para o filme depositado com 30%, em que o valor diminuiu de 2,73 eV para 2,35 eV, devido à presença das fases sub-estequiométricas. Quando esses filmes foram depositados com 50 nm, a banda proibida retornou ao valor original de 3,51 eV. Considerando que os filmes depositados com 30% de O_2 foram os mais cristalinos, e sendo a cristalinidade uma propriedade desejável para diversas aplicações do MoO_3 , conclui-se que os filmes de MoO_3 com 50 e 100 nm depositados com 30% de O_2 , 200 °C e 165 W são os mais adequados para serem utilizados em dispositivos optoeletrônicos.

Palavras-chave: óxido de molibdênio. pulverização catódica. microestrutura. propriedades óticas.

ABSTRACT

MoO₃ has a wide range of applications, including photocatalysts, organic solar cells, organic light-emitting diodes and gas sensors. In this work, the microstructural and optical properties of MoO₃ thin films were investigated as functions of deposition parameters. The films were produced on glass substrates by reactive radiofrequency magnetron sputtering with substrate temperatures ranging from 20 °C to 400 °C, working power from 125 W to 205 W, and oxygen percentages from 17% to 30%. The results showed that the increase of both substrate temperature and oxygen percentage contributed to film crystallization. The films are amorphous or nanocrystalline when deposited at temperatures below 200 °C and with oxygen percentages below 23%. At temperatures above 200 °C, the films are crystalline and constituted of β -MoO₃ and α -MoO₃ phases, with the percentage of the α -MoO₃ phase increasing with temperature. In depositions carried out with oxygen percentages above 23%, the films are crystalline and composed of two phases, α -MoO₃ and β -MoO₃, with the α -MoO₃ phase being favored by the increase of the oxygen percentage, which also favors the emergence of sub-stoichiometric oxides. The band gap increased with the deposition temperature, ranging from 2.73 eV to 3.10 eV, showing that the substrate temperature can be used as a controlling parameter of the band gap. The band gap did not vary with the oxygen percentage except for the film deposited with 30% oxygen, which had the value decreased from 2.73 eV to 2.35 eV, due to the presence of sub-stoichiometric phases. When these films were 50 nm thick, the band gap returned to the original value of 3.51 eV. Considering that the films deposited with 30% oxygen were the most crystalline, and being the crystallinity a desirable property for several MoO₃ applications, it can be concluded that the 50-100 nm thick MoO₃ films deposited with 30% oxygen, 200 °C and 165 W are best suited for use in optoelectronic devices.

Keywords: molybdenum oxide. sputtering. microstructure. optical properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Estrutura cristalina da fase ortorrômbica (α), monoclinica (β) e hexagonal (h) do MoO_3 . Fonte: Koike et al. (2014).	19
Figura 2.2 – Esquema de uma célula orgânica solar invertida (a); Diagramas de energia das suas camadas (b). Fonte: Adaptado de Shi et al. (2018), Bortoti et al. (2017).	20
Figura 2.3 – Propriedades óticas dos filmes de MoO_3 : (a) banda proibida e (b) espectros de transmitância. Fonte: Adaptado de Ponce-Mosso et al. (2018).	23
Figura 2.4 – Taxa de deposição em função da pressão de trabalho em diferentes potências de trabalho. Fonte: Adaptado de Ponce-Mosso et al. (2018).	23
Figura 2.5 – Difratoogramas dos filmes de MoO_3 em diferentes temperaturas de substrato e pressão parcial de oxigênio em 2×10^{-4} mbar. Fonte: Adaptado de Uthanna, Nirupama e Pierson (2010).	24
Figura 2.6 – Condutividade elétrica de filmes de MoO_3 em função da temperatura do substrato (pressão parcial de oxigênio = 2×10^{-4} mbar). Fonte: Adaptado de Uthanna, Nirupama e Pierson (2010).	25
Figura 2.7 – Espectros de transmitância de filmes de MoO_3 depositados em diferentes temperaturas no substrato (pressão parcial de oxigênio = 2×10^{-4} mbar). Fonte: Adaptado de Uthanna, Nirupama e Pierson (2010).	26
Figura 2.8 – Difratoogramas de raios x dos filmes de MoO_3 depositados em diferentes pressões parciais de oxigênio (temperatura do substrato = 473 K). Fonte: Adaptado de Nirupama et al. (2010).	27
Figura 2.9 – Taxa de deposição de filmes de MoO_3 depositados por pulverização catódica com corrente contínua em função da pressão parcial de oxigênio (temperatura de substrato = 473 K). Fonte: Adaptado de Nirupama et al. (2010).	28
Figura 2.10 – Condutividade elétrica de filmes de MoO_3 em função da pressão parcial de oxigênio (temperatura de substrato = 473 K). Fonte: Adaptado de Nirupama et al. (2010).	29
Figura 3.1 – Equipamento de pulverização catódica com RF e magnetron.	30
Figura 3.2 – Parte interna da câmara de deposição contendo o alvo de Mo, os substratos de vidro soda-lime na base giratória e o “ <i>shutter</i> ”.	32
Figura 4.1 – Difratoogramas de raios x dos filmes de MoO_3 depositados a 200 °C, com 23% de O_2 e com diferentes potências de trabalho.	35

Figura 4.2 – Micrografias obtidas no MEV dos filmes de MoO ₃ depositados a 200 °C, com 23% de O ₂ e com potências de trabalho: a) 125 W; b) 165 W; c) 205 W.	36
Figura 4.3 – Espectros de transmitância dos filmes de MoO ₃ depositados a 200 °C, com 23% de O ₂ e com diferentes potências de trabalho.	37
Figura 4.4 – Propriedades óticas dos filmes de MoO ₃ depositados a 200 °C, com 23% de O ₂ e com diferentes potências de trabalho: a) coeficiente de absorção; b) plot de Tauc - transição indireta.	38
Figura 4.5 – Difratomogramas de raios x dos filmes de MoO ₃ depositados com 165 W, 23% de O ₂ e a diferentes temperaturas de substrato.	40
Figura 4.6 – Micrografias obtidas no MEV dos filmes de MoO ₃ depositados com 165 W, 23% de O ₂ e a diferentes temperaturas de substrato: (a) 20 °C ; (b) 200 °C; (c) 250 °C; (d) 300 °C; (e) 350 °C; (f) 400 °C.	43
Figura 4.7 – Espectros de transmitância dos filmes de MoO ₃ depositados com 165 W, 23% de O ₂ e a diferentes temperaturas de substrato.	44
Figura 4.8 – Coeficiente de absorção dos filmes de MoO ₃ depositados com 165 W, 23% de O ₂ e a diferentes temperaturas de substrato.	45
Figura 4.9 – Difratomogramas de raios x dos filmes de MoO ₃ depositados a 165 W, 200 °C e com diferentes percentuais de O ₂	47
Figura 4.10–Micrografias obtidas no MEV dos filmes de MoO ₃ depositados a 165 W, 200 °C e com diferentes percentuais de O ₂ : (a) 17%; (b) 20%; (c) 23%; (d) 27%; (e) 30%.	50
Figura 4.11–Espectros de transmitância dos filmes de MoO ₃ depositados a 165 W, 200 °C e com diferentes percentuais de O ₂	51
Figura 4.12–Coeficiente de absorção dos filmes de MoO ₃ depositados a 165 W, 200 °C e com diferentes percentuais de O ₂	52
Figura 4.13–Espectros de transmitância dos filmes de MoO ₃ com diferentes espessuras, depositados a 165 W, 200 °C e com 30% de O ₂	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Parâmetros de deposição dos filmes de MoO ₃ depositados pela técnica de pulverização catódica RF reativa.	31
Tabela 4.1 – Banda proibida dos filmes de MoO ₃ com 500 nm depositados com 165 W, 23% de O ₂ e a diferentes temperaturas de substrato.	45
Tabela 4.2 – Índice de refração, banda proibida e espessura dos filmes de MoO ₃ depositados a 165 W, 200 °C e com diferentes percentuais de O ₂	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a-Si	Silício amorfo
CIGS	Seleneto de cobre-índio-gálio
CIS	Seleneto de cobre-índio
DSSC	Células solares sensibilizadas com corante
HTL	Camada transportadora de buracos
mc-Si	Silício multicristalino
μ c-Si	Silício microcristalino
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
mo-Si	Silício monocristalino
OSC	Célula solar orgânica
OLED	Diodos orgânicos emissores de luz
PCBM	Éster fenil-C61-ácido butírico-metílico
PEDOT	Poli (3,4-etilenodioxitiofeno)
PSS	Sulfonato de poliestireno
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil)

LISTA DE SÍMBOLOS

α'	Coeficiente de absorção
E_g	Banda proibida
E	Energia do Fóton Incidente
η	Índice de refração

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVO	17
2	REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1	PROPRIEDADES DO TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO	18
2.2	TÉCNICA DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA PARA PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO	21
2.2.1	INFLUÊNCIA DA TAXA DE DEPOSIÇÃO	21
2.2.2	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DO SUBSTRATO	24
2.2.3	INFLUÊNCIA DO FLUXO DE OXIGÊNIO	26
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1	PREPARO DOS SUBSTRATOS	31
3.2	PREPARO DO SISTEMA DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA PARA A DEPOSIÇÃO DOS FILMES	32
3.3	DEPOSIÇÃO DE TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO EM ATMOSFERA REATIVA	33
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1	EFEITO DA POTÊNCIA DE TRABALHO	34
4.2	EFEITO DA TEMPERATURA DE SUBSTRATO	38
4.3	EFEITO DO PERCENTUAL DE OXIGÊNIO	45
4.4	REDUÇÃO DA ESPESSURA PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS	52
5	CONCLUSÕES	54
	REFERÊNCIAS	55
	A – I	60

1 INTRODUÇÃO

Os óxidos de molibdênio podem ser encontrados com várias estequiometrias, desde o MoO_3 , isolante e transparente na região visível do espectro, até o semi-metálico MoO_2 . Observa-se também uma série de óxidos subestequiométricos, deficientes de oxigênio, MoO_x , onde o molibdênio assume valência entre 6 (MoO_3) e 4 (MoO_2), por exemplo, Mo_4O_{11} , Mo_8O_{23} , dentre outros (CASTRO et al., 2017). Essas diferentes estequiometrias contribuem para que esses óxidos possam ser usados em vários sistemas optoeletrônicos.

Dentre os óxidos de molibdênio, o MoO_3 tem recebido especial atenção, pois é um material que possui ampla possibilidade de aplicações, podendo ser utilizado em fotocatalisadores (PÉREZ-GONZÁLEZ et al., 2019), células solares orgânicas, OSCs – “*Organic solar cells*” (GUPTA et al., 2019), diodos orgânicos emissores de luz, OLED – “*Organic Light-Emitting Diodes*” (HUSEYNOVA et al., 2020), sensores de gases (FARZI-KAHKESH; FATTAH; RAHMANI, 2021), microbaterias (KOIKE et al., 2014), supercapacitores (MENG; YAMADA, 2018).

Dentre todas essas aplicações, algumas delas têm se destacado. Os fotocatalisadores, por exemplo, podem ser utilizados para tratamento de água por meio da degradação de compostos orgânicos. As OSCs são utilizadas para a fabricação de módulos fotovoltaicos cuja função é converter energia solar em eletricidade. As OSCs são atraentes para a indústria fotovoltaica pelo baixo custo, possibilidade de fabricação em larga escala e compatibilidade de deposição de filmes orgânicos em ampla variedade de substratos. Os OLEDs podem ser utilizados para a fabricação de monitores de tela plana devido ao baixo consumo de energia, longa durabilidade e elevado brilho. Os sensores de gases são usados tanto para detectar a presença de gases (exemplo: NO_2 , H_2 , CO , etanol, acetona, dentre outros) quanto para medir o volume de moléculas em determinado ambiente.

O MoO_3 é interessante para essas aplicações devido às suas propriedades elétricas, químicas e alta estabilidade (SONG et al., 2013). Porém, uma das suas principais propriedades é ser um bom transportador de buracos, o que é desejável para aumentar a eficiência dos dispositivos listados. Além dessa propriedade, o MoO_3 possui alta transparência o que é bastante interessante para os OLEDs, por exemplo. Há muitos trabalhos na literatura explorando o MoO_3 como material transportador de buracos, porém há diversos autores que se contradizem ao reportar algumas de suas propriedades óticas. Por exemplo, alguns consideram que a transição entre as bandas de valência e condução é direta enquanto outros afirmam que a transição é indireta (KODAN et al., 2018).

As propriedades do MoO_3 permitem o seu uso nas diversas aplicações citadas, contudo, sem o devido controle dessas propriedades, a eficiência de cada dispositivo pode ficar limitada.

Dessa forma, esse trabalho visa produzir filmes finos de trióxido de molibdênio e investigar a influência dos parâmetros de síntese nas propriedades óticas e microestruturais dos filmes. Os filmes foram produzidos por pulverização catódica reativa com radiofrequência (RF) assistida por campo magnético e os parâmetros de deposição investigados foram a temperatura de substrato, a potência de deposição e o percentual de oxigênio na atmosfera reativa.

1.1 OBJETIVO

Produzir filmes finos de MoO_3 sobre substratos de vidro com reprodutibilidade para entender a influência dos parâmetros de deposição nas propriedades microestruturais e óticas dos filmes.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 PROPRIEDADES DO TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO

Óxidos de metais de transição vêm sendo estudados para aprimorar o desempenho de dispositivos optoeletrônicos dentre os quais o MoO_3 é considerado um material promissor nessa área (BADR, 2020). O MoO_3 possui alta estabilidade ao meio ambiente, alta mobilidade de buracos, alta função trabalho, leveza, transparência, dentre outras (BORTOTI et al., 2017; KIRAN et al., 2015).

O MoO_3 possui três polimorfos: α - MoO_3 (ortorrômbico), β - MoO_3 (monoclínico) e h- MoO_3 (hexagonal). As fases do MoO_3 possuem em comum estruturas cristalinas com octaedros de MoO_6 (SONG et al., 2013).

A fase α - MoO_3 possui compartilhamento em zig-zag e em linha dos octaedros de MoO_6 por meio das arestas e vértices pelos planos (010) e (100), conforme Figura 2.1 (YAO et al., 2012). Tal compartilhamento forma uma bicamada na direção [010] e através das camadas adjacentes às bicamadas pelo plano (010) formam-se lamelas em que a ligação é van der Waals. Já as interações internas onde os octaedros fazem compartilhamento zig-zag e linha ocorrem por ligações covalentes e iônicas (YAO et al., 2012; KOIKE et al., 2014).

A fase β - MoO_3 possui uma estrutura 3D cujos compartilhamentos dos octaedros de MoO_6 ocorrem pelos vértices de acordo com a Figura 2.1. Sua estrutura é similar ao trióxido de rênio (ReO_3), porém ao invés de geometria cúbica perfeita há formação de um cubo distorcido. Há ligações covalentes e iônicas e não de van der Waals, pois não há formação de bicamadas como na α - MoO_3 (SONG et al., 2013; YAO et al., 2012).

A fase h- MoO_3 possui compartilhamento em zig-zag dos octaedros de MoO_6 por meio dos vértices, entretanto, as ligações entre os octaedros são feitas somente nas posições cis, segundo Figura 2.1. Ademais, as ligações da h- MoO_3 são covalentes e iônicas devido à ausência de bicamadas ao longo da rede cristalina como na fase β - MoO_3 (KOIKE et al., 2014; SONG et al., 2013).

As fases mais comuns são a ortorrômbica (α) e a monoclínica (β), sendo possível constatar-las pelas fichas cristalográficas JCPDS card n° 35-0609 e JCPDS card n° 37-1445, respectivamente (KODAN et al., 2018; YAO et al., 2012). A fase ortorrômbica α - MoO_3 é a mais estável na temperatura ambiente, enquanto a monoclínica β é metaestável. A transição β - MoO_3 para α - MoO_3 ocorre somente em temperaturas de deposição acima de 350 °C (KODAN et al., 2018).

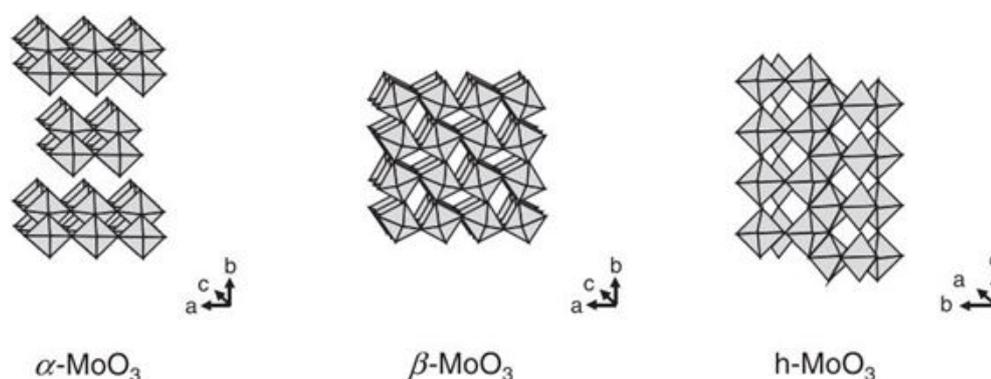


Figura 2.1 – Estrutura cristalina da fase ortorrômbica (α), monoclinica (β) e hexagonal (h) do MoO₃. Fonte: Koike et al. (2014).

No caso da síntese de filmes via deposição reativa, a formação da fase α -MoO₃ ocorre em ambientes com percentual de oxigênio (O₂) maior que 50% em uma atmosfera argônio-oxigênio (Ar-O₂) (JULIEN et al., 1995). No entanto, recentemente, Kodan et al. (2018) obtiveram a fase α -MoO₃ em filmes depositados em percentual de O₂ a partir de 30% na mistura Ar-O₂. A comparação é válida devido ao uso da mesma técnica em ambos os casos, a pulverização catódica reativa com radiofrequência (RF) assistida por campo magnético. Outro modo de formar a fase α -MoO₃ por deposição reativa é aumentar a temperatura de substrato para a faixa 350-400 °C (JULIEN et al., 1995).

A morfologia da superfície dos filmes de MoO₃ influencia as propriedades óticas e elétricas do material de modo a afetar o desempenho do dispositivo eletrônico (CHATURVEDI; SWAMI; DUTTA, 2016; SHI et al., 2018). A morfologia dos filmes de MoO₃ é dada pela literatura como esférica, agulha, bastão, oval, dentre outras (UTHANNA; NIRUPAMA; PIERSON, 2010). Filmes crescidos com grãos esféricos possuem menos poros ao longo do material. Portanto, o desejável em filmes de MoO₃ para aplicações que requeiram maiores áreas superficiais é uma morfologia esférica ou próxima disso (DWIVEDI et al., 2018). Além disso, filmes de MoO₃ com tamanho de grão menor resulta no aumento da área superficial e, por conseguinte, favorece a nucleação de filmes sobre ele. A formação de filmes contínuos é necessária para obter dispositivos optoeletrônicos eficientes (PÉREZ-GONZÁLEZ et al., 2019; SHI et al., 2018).

As propriedades óticas e elétricas dependem da espessura, rugosidade e continuidade dos filmes de MoO₃. Elevada transparência e alta condução de buracos são propriedades interessantes quando o material é usado em vários dispositivos optoeletrônicos, tais como OSCs e OLEDs. Contudo, uma das configurações das OSCs, a invertida (Figura 2.2), requer apenas alta condução de buracos, pois nesse caso a luz é totalmente absorvida na camada ativa polimérica, representada pelos materiais PCBM:P3HT (Éster fenil-C61-ácido butírico-metílico:Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil)). Sendo assim, não há interação entre a luz e o filme de MoO₃ nas OSCs com configuração invertida (DWIVEDI et al., 2018; GUPTA

et al., 2019).

O aumento da espessura de um filme contribui para a diminuição da transmitância. Por outro lado, o aumento da espessura de um filme contribui para a formação de filmes mais contínuos e uniformes (SHI et al., 2018). A uniformidade contribui para formar filmes menos rugosos e, segundo Dwivedi et al. (2018), são esperados nesses materiais que haja maior condução de buracos propiciando a melhora no desempenho em diversos dispositivos eletrônicos, como nas OSCs, OLEDs e fotocatalisadores, por exemplo.

O MoO_3 é um semiconductor tipo-n com uma resistividade $1,2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ (MEYER et al., 2012; TOKITO; NODA; TAGA, 1996). A banda proibida do MoO_3 situa-se entre 2,6 a 2,8 eV para o $\beta\text{-MoO}_3$ e entre 3,3 a 3,6 eV para o $\alpha\text{-MoO}_3$ (CHATURVEDI; SWAMI; DUTTA, 2016; KODAN et al., 2018). Valores de banda próximos a 3,0 eV são ideais para esse material ser usado como camada transportadora de buracos em OSCs com a configuração invertida e com os materiais mostrados na Figura 2.2. Devido a esses valores, o MoO_3 pode ser utilizado como um bloqueador de éxciton (formado na camada ativa polimérica), o de impedir a chegada de elétrons da camada ativa para o anodo da célula e o de facilitar o transporte de buracos para o anodo (ZHANG et al., 2010; MENG; YAMADA, 2018; CHENG et al., 2013). Além disso, a função trabalho do MoO_3 é alta, entre 5,5-6,7 eV, tornando possível associá-lo como um eficiente transportador de buracos em uma OSC, pois a barreira energética entre a camada ativa/anodo para condução de cargas fica menor (CATTIN et al., 2009; ZHANG et al., 2018).

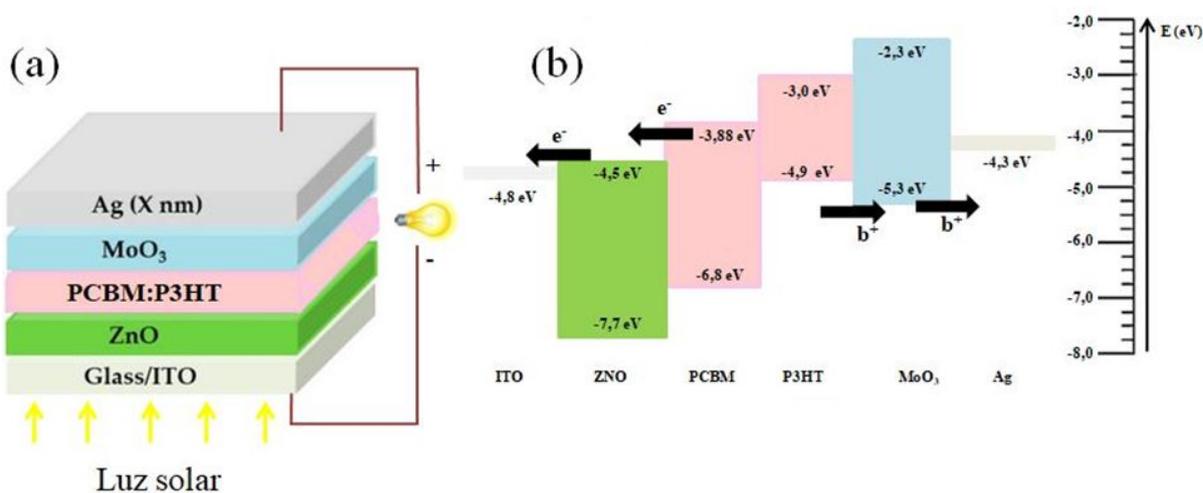


Figura 2.2 – Esquema de uma célula orgânica solar invertida (a); Diagramas de energia das suas camadas (b). Fonte: Adaptado de Shi et al. (2018), Bortoti et al. (2017).

Os filmes finos de MoO_3 possuem alta transmitância no espectro visível. As propriedades ópticas desses filmes dependem fortemente dos estados de oxidação dos íons de Mo na matriz. A introdução de impurezas de átomos doadores pode gerar deficiência de oxigênio no filme de forma a gerar níveis doadores abaixo da banda de condução. Com

isso, os óxidos reduzidos se comportam como semicondutores. A transferência das cargas entre as vacâncias de oxigênio e os íons de Mo cria uma vacância de carga positiva que serve como um estado aceitador.

Após um resumo das propriedades do MoO_3 , é notada a sua relevância como potencial material para uso em diversos dispositivos optoeletrônico. Esse óxido é obtido por diversas técnicas: evaporação térmica, deposição de camadas atômicas, deposição de vapor químico, pulverização, deposição por laser pulsado, sol-gel e processo de pirólise por spray. A técnica de pulverização catódica reativa com radiofrequência (RF) assistida por campo magnético é interessante para produção de filmes de MoO_3 , pois são formados filmes homogêneos, puros, com boa adesão e reprodutibilidade, dentre outros fatores (AL-BARADI et al., 2018; MEHMOOD et al., 2019).

2.2 TÉCNICA DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA PARA PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO

A deposição pela técnica de pulverização catódica reativa, seja por corrente contínua (DC) ou por radiofrequência (RF), assistida por campo magnético é amplamente utilizada na produção de filmes finos de MoO_3 (AL-BARADI et al., 2018; PACHLHOFER et al., 2017). O método possui vantagens como: alta taxa de deposição, boa adesão, reprodutibilidade e uniformidade dos filmes em áreas largas a partir do controle dos parâmetros de processo (AL-BARADI et al., 2018; YÜZÜAK; COŞKUN, 2017). Algumas das variáveis de controle são: temperatura de substrato, potência de trabalho e pressão parcial de oxigênio (NIRUPAMA et al., 2010; ZHU et al., 2011). Dessa forma, as propriedades e as fases presentes dos filmes de MoO_3 dependem de tais parâmetros.

2.2.1 INFLUÊNCIA DA TAXA DE DEPOSIÇÃO

A potência de trabalho influencia as propriedades microestruturais, óticas e elétricas do filme (KAPLAN et al., 2019). Ela controla a taxa de deposição, sendo essa por sua vez influenciada também pela pressão de deposição e distância do alvo catódico até o substrato anódico (SHAAT, 2017).

O aumento da potência de trabalho na pulverização catódica reativa a partir de um alvo metálico resulta no aumento do percentual de material metálico, pois maior é a velocidade de saída dos átomos do alvo e maior a quantidade desses átomos no substrato. No entanto, essa condição pode implicar a alteração das fases formadas e, conseqüentemente, da condutividade elétrica e da transmitância do filme produzido, pois o caráter metálico do material aumenta a condutividade elétrica enquanto que a transmitância diminui (KAPLAN et al., 2019). No caso do alvo de Mo em atmosfera reativa de oxigênio, o

aumento da potência implica o aumento de átomos de Mo chegando no substrato e, assim sendo, pode ser formado um composto mais próximo de MoO_2 , que é mais condutor do que o MoO_3 (MEYER et al., 2012). Por outro lado, o MoO_2 é menos transparente. Filmes de MoO_2 possuem morfologia, rugosidade e transmitância diferentes das de MoO_3 devido à chegada de mais átomos de Mo (KAPLAN et al., 2019; SHAAT, 2017).

Ponce-Mosso et al. (2018) produziram filmes amorfos de MoO_3 à temperatura ambiente, com potências entre 40 a 80 W, com diferentes pressões de trabalho. Esses autores observaram que a potência de trabalho pouco alterou as propriedades microestruturais dos filmes de MoO_3 , porém promoveu mudanças significativas na transmitância e no coeficiente de absorção. Em pressões baixas, por exemplo, 4,5 mTorr, o aumento da potência de 40 para 80 W ocasionou uma redução tanto na transmitância, de 90% para 20-30%, quanto na banda proibida, de 2,67 eV para 1,64 eV, conforme Figura 2.3. Eles justificaram esse comportamento pelo aumento da concentração de vacâncias de oxigênio na microestrutura.

O aumento da pressão de deposição e da distância do alvo-substrato acarreta na diminuição da taxa de deposição, pois a quantidade de átomos de Mo diminui nessas condições. A pressão de deposição está relacionada à proximidade entre as partículas, ou seja, ao caminho livre médio entre elas. Em situações nas quais o caminho livre médio é maior, a taxa de deposição também é maior, pois há menor probabilidade de choque entre os átomos e, conseqüentemente, mais átomos chegam ao substrato, como mostra a Figura 2.4. A distância alvo-substrato também afeta a quantidade de átomos que chegam ao substrato, de forma que, mantidos os demais parâmetros de deposição, quanto maior é a distância, menos átomos alcançam o substrato por unidade de tempo.

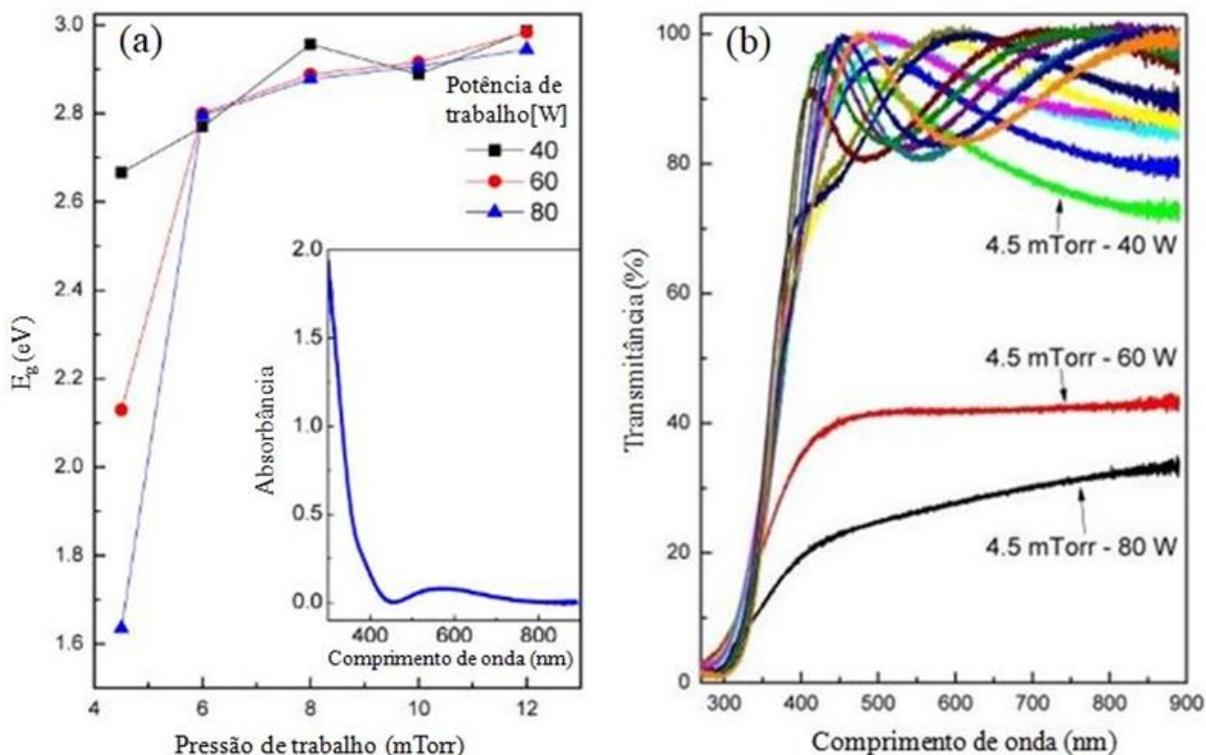


Figura 2.3 – Propriedades óticas dos filmes de MoO_3 : (a) banda proibida e (b) espectros de transmitância. Fonte: Adaptado de Ponce-Mosso et al. (2018).

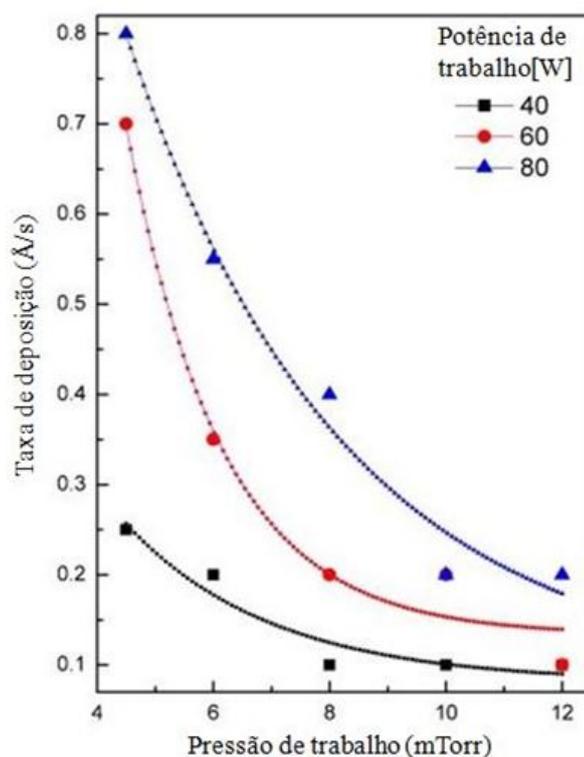


Figura 2.4 – Taxa de deposição em função da pressão de trabalho em diferentes potências de trabalho. Fonte: Adaptado de Ponce-Mosso et al. (2018).

2.2.2 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DO SUBSTRATO

A temperatura e o tipo do substrato influenciam a cristalinidade do material de modo que filmes produzidos em temperatura ambiente sobre substratos de vidro são amorfos (SIVAKUMAR et al., 2007). É observada a formação de filmes policristalinos de MoO_3 em substratos de vidro aquecidos a partir de 473 K com pressão parcial de oxigênio igual a 2×10^{-4} mbar. O aumento da temperatura do substrato contribui para a cristalização do filme, conforme Figura 2.5 (UTHANNA; NIRUPAMA; PIERSON, 2010; MARTÍNEZ et al., 2013). Uthanna, Nirupama e Pierson (2010) depositaram filmes de MoO_3 com 400 nm de espessura, aproximadamente, sobre substratos de vidro e de silício orientado (111) pela técnica de pulverização catódica por corrente contínua. Esses autores verificaram que o aumento da temperatura do substrato de 473 para 523 K levou a formação de filmes mais cristalinos. Além disso, a temperatura no substrato afetou as propriedades elétrica e óptica, de acordo com as Figuras 2.6 e 2.7.

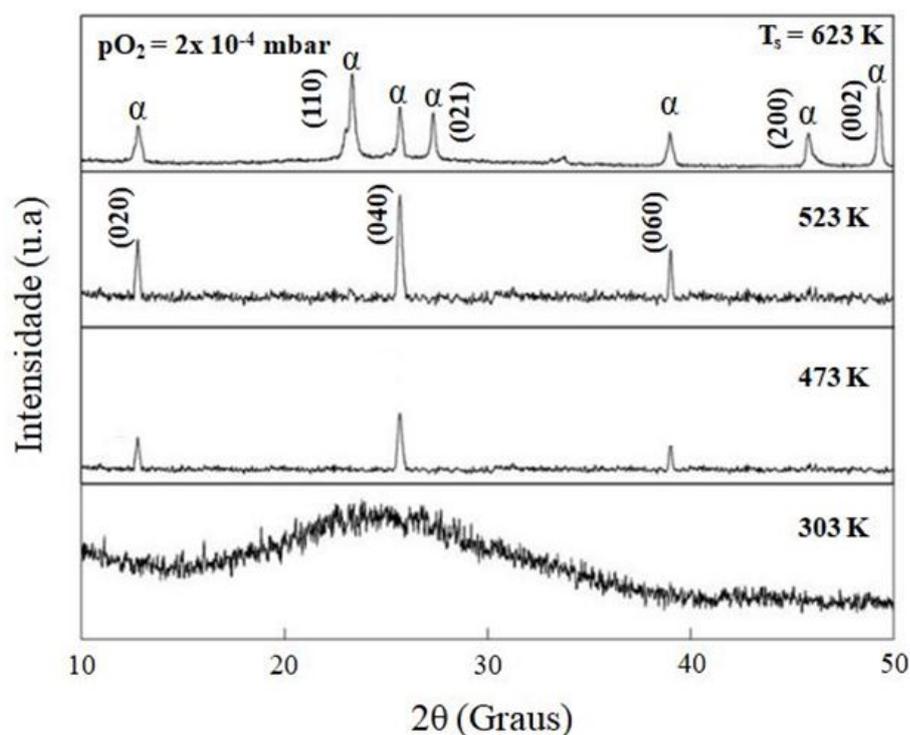


Figura 2.5 – Difratogramas dos filmes de MoO_3 em diferentes temperaturas de substrato e pressão parcial de oxigênio em 2×10^{-4} mbar. Fonte: Adaptado de Uthanna, Nirupama e Pierson (2010).

A Figura 2.6 ilustra a correlação entre a condutividade elétrica e a temperatura de substrato. Há dois comportamentos diferentes no gráfico. Na faixa entre 303 e 473 K é observada a diminuição da condutividade elétrica dos filmes de MoO_3 com o aumento da temperatura, devido ao preenchimento parcial das vacâncias de oxigênio. Já em 573 K e 623 K há o aumento da condutividade elétrica. Acredita-se que esse aumento possa ter

ocorrido pelo aumento na cristalinidade dos filmes e pela formação de vacâncias de oxigênio (MEHMOOD et al., 2019; NIRUPAMA et al., 2010).

A Figura 2.7 mostra a variação da transmitância ótica dos filmes de MoO_3 com a temperatura do substrato. Uthanna, Nirupama e Pierson (2010) relataram que o filme de MoO_3 produzido em 303 K tem a menor transmitância. Já o aumento da temperatura do substrato para 473 K resultou no aumento da transmitância do MoO_3 e de 473 K a 623 K, a transmitância do material diminuiu. Esses autores mencionam que a diminuição da transmitância em filmes de MoO_3 produzidos em temperaturas acima de 473 K é provocada pelos portadores de cargas os quais dispersam a luz.

Navas et al. (2009) relataram que substratos aquecidos em 573 K favorecem a formação da fase monoclinica de Mo_8O_{23} . Após realizarem um tratamento térmico da temperatura ambiente até 673 K, eles observaram a formação da fase $\alpha\text{-MoO}_3$.

A temperatura de substrato influencia também a morfologia dos filmes de MoO_3 . Balaji, Chandrasekaran e Raja (2016), embora tenham produzido os filmes de MoO_3 por um técnica diferente da pulverização catódica, relataram que o aumento de temperatura no substrato contribui para aumentar o tamanho dos grãos formados, favorecer a formação de grãos equiaxiais e aglomerações de cristais.

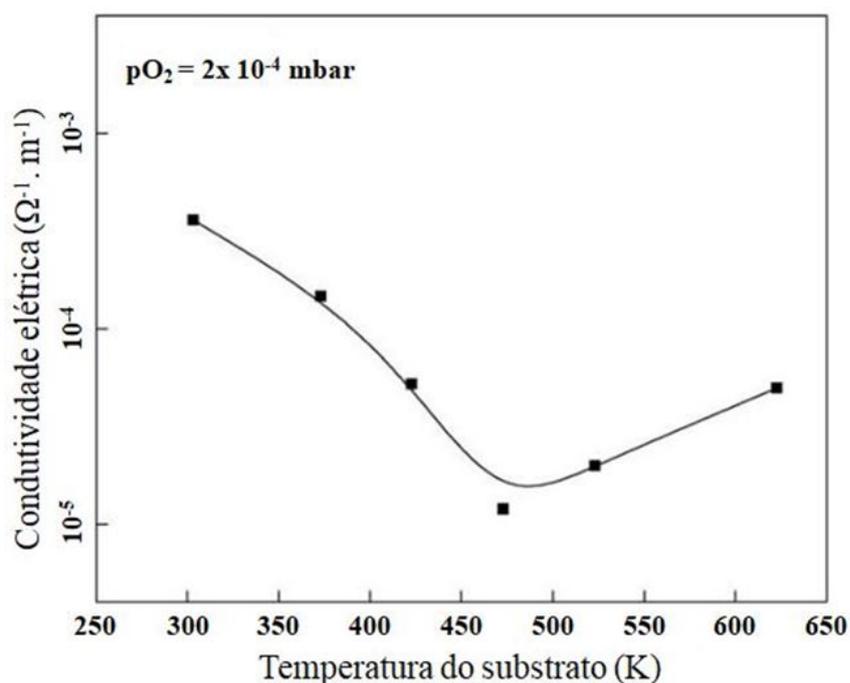


Figura 2.6 – Condutividade elétrica de filmes de MoO_3 em função da temperatura do substrato (pressão parcial de oxigênio = 2×10^{-4} mbar). Fonte: Adaptado de Uthanna, Nirupama e Pierson (2010).

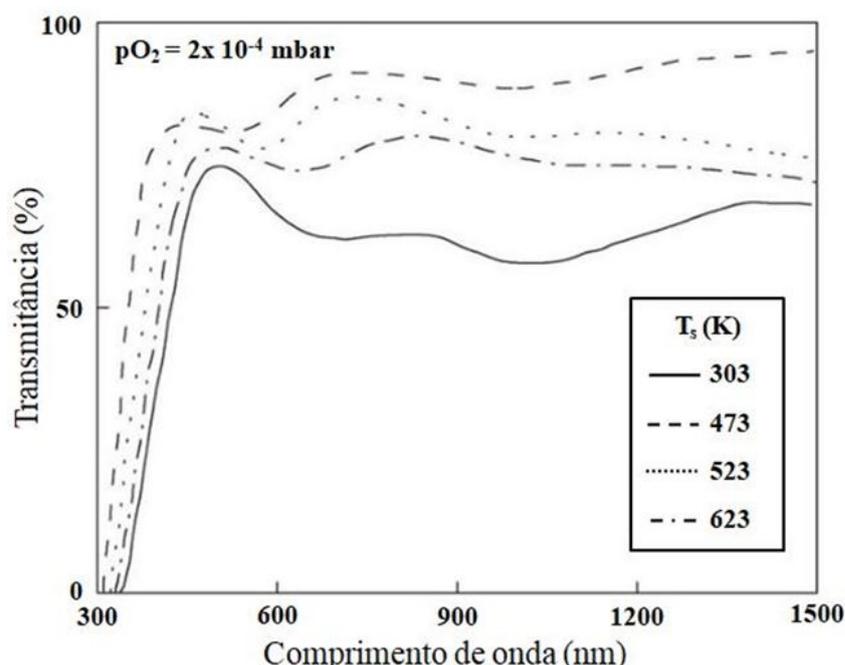


Figura 2.7 – Espectros de transmissância de filmes de MoO₃ depositados em diferentes temperaturas no substrato (pressão parcial de oxigênio = 2x10⁻⁴ mbar). Fonte: Adaptado de Uthanna, Nirupama e Pierson (2010).

2.2.3 INFLUÊNCIA DO FLUXO DE OXIGÊNIO

O fluxo de oxigênio no sistema influencia diretamente a pressão parcial de oxigênio. Por exemplo, em um determinado sistema fechado contendo injeção e bombeamento de oxigênio, ao aumentar o fluxo desse gás, a pressão do meio será acrescida caso a velocidade de bombeamento seja inferior a velocidade de injeção de moléculas de O₂. Além da pressão, o fluxo de O₂ influencia a estequiometria do composto cerâmico. Sendo assim, o fluxo afeta a pressão que por sua vez afeta as propriedades microestruturais, elétricas e óticas de materiais óxidos (DUAN et al., 2018; MEHMOOD et al., 2019; NIRUPAMA et al., 2010). Nirupama et al. (2010) investigaram tais propriedades na faixa 8x10⁻⁵ a 8x10⁻⁴ mbar de oxigênio. Pressões menores desse gás possibilitam a formação de mais vacâncias afetando a estrutura cristalina, rugosidade, morfologia e transmitância ótica dos filmes de MoO₃ (MEHMOOD et al., 2019; NIRUPAMA et al., 2010).

A Figura 2.8 mostra os difratogramas de raios x de filmes policristalinos de MoO₃ produzidos pela técnica de pulverização catódica por corrente direta na faixa de 8x10⁻⁵ a 8x10⁻⁴ mbar de oxigênio e temperatura do substrato igual a 473 K. Há formação da fase α-MoO₃ na pressão 2x10⁻⁴ mbar, conforme mostram os picos referentes aos planos (0k0). A deposição com pressão de oxigênio de 8x10⁻⁵ mbar resultou em um filme com duas fases, MoO₃ e molibdênio, esta última evidenciada pelo aparecimento do pico (111) em 2θ = 38,70°. A deposição de molibdênio puro ocorre quando não há saturação de oxigênio no meio, de modo que átomos de Mo atinjam a superfície do substrato sem oxigênio ligado.

Já na pressão de 8×10^{-4} mbar há formação de filmes de MoO_3 com a coexistência das fases α - MoO_3 e β - MoO_3 tendo em vista o surgimento de picos referentes aos planos (0k0) para α e (200) para β (NIRUPAMA et al., 2010).

O aumento de pressão de oxigênio no sistema de pulverização catódica possibilita a formação de filmes de MoO_3 com grãos menores, maior rugosidade e variações morfológicas de agulha para formas mais alongadas (NIRUPAMA et al., 2010). No entanto, podem-se gerar materiais amorfos após atingir um valor de pressão de oxigênio (MURPHY et al., 2015). Esses resultados estão associados à formação de fases do material, já comentado no parágrafo anterior, e à taxa de deposição do filme. A Figura 2.9 mostra que o aumento da pressão de oxigênio de 8×10^{-5} até 2×10^{-4} mbar implica, inicialmente, o aumento da taxa de deposição do material. Entretanto, o aumento de 2×10^{-4} para 8×10^{-4} mbar resulta na diminuição da taxa. O aumento da taxa de deposição na parte inicial da curva ocorre pelo aumento do poder de pulverização catódica, enquanto que a redução da mesma ocorre pela oxidação do alvo de Mo ou do substrato em pressões de oxigênio entre 2×10^{-4} mbar e 8×10^{-4} mbar (SCARMINIO; LOURENCO; GORENSTEIN, 1997).

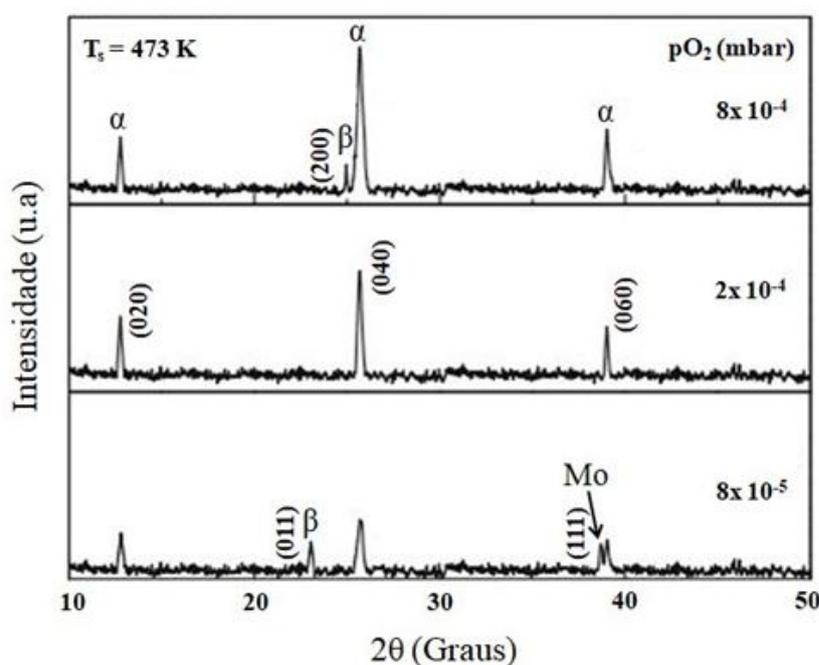


Figura 2.8 – Difratomogramas de raios x dos filmes de MoO_3 depositados em diferentes pressões parciais de oxigênio (temperatura do substrato = 473 K). Fonte: Adaptado de Nirupama et al. (2010).

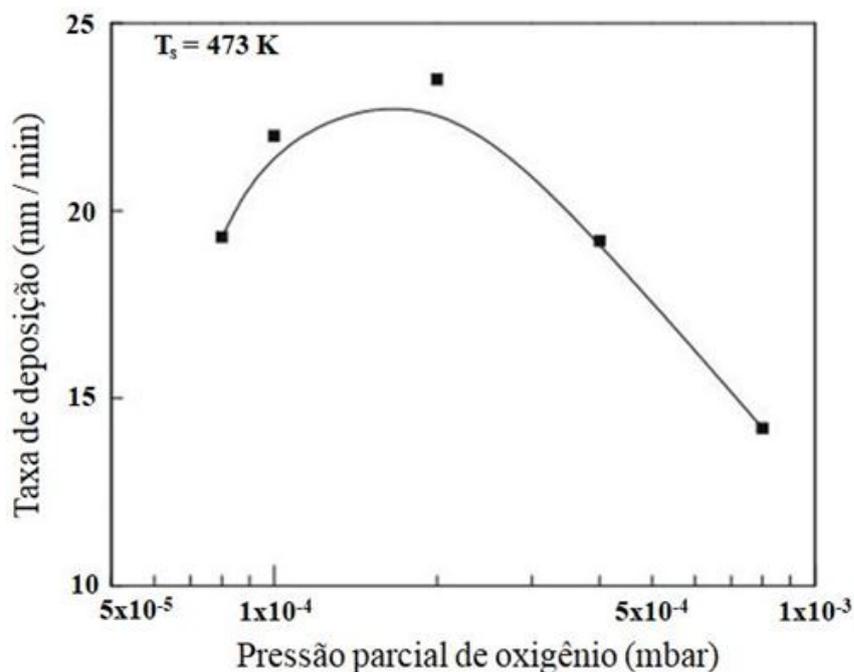


Figura 2.9 – Taxa de deposição de filmes de MoO_3 depositados por pulverização catódica com corrente contínua em função da pressão parcial de oxigênio (temperatura de substrato = 473 K). Fonte: Adaptado de Nirupama et al. (2010).

Nirupama et al. (2010) observaram que a condutividade elétrica do MoO_3 diminui com o aumento da pressão parcial de oxigênio no sistema. A Figura 2.10 mostra a influência da pressão de oxigênio, na faixa 8×10^{-5} a 8×10^{-4} mbar, na condutividade elétrica do MoO_3 . Pressões parciais de oxigênio menores podem resultar na formação de mais vacâncias desse íon quando comparadas a pressões maiores (NIRUPAMA et al., 2010).

A transmitância dos filmes de MoO_3 aumenta conforme a pressão parcial de oxigênio aumenta. Isso se deve à redução do número de vacâncias, o que contribui para formar o MoO_3 estequiométrico. Em baixas pressões, a transmitância pode diminuir devido tanto ao aumento no número de vacâncias, quanto à presença de uma segunda fase de Mo, tal como foi visto na Figura 2.8, onde baixas pressões de oxigênio levavam à formação de filmes com duas fases: MoO_3 e Mo puro. Materiais metálicos, como o Mo, são tipicamente opacos, ou seja, absorvem a luz visível. Sendo assim, a transmitância dos filmes de MoO_3 diminui em ambientes de pulverização com baixas pressões parciais de oxigênio (MEHMOOD et al., 2019; NIRUPAMA et al., 2010).

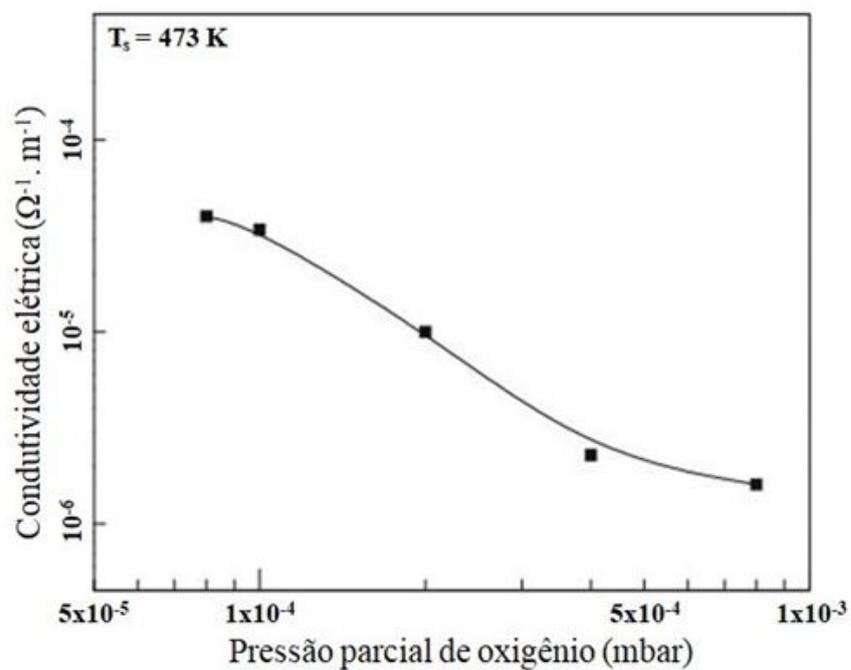


Figura 2.10 – Condutividade elétrica de filmes de MoO_3 em função da pressão parcial de oxigênio (temperatura de substrato = 473 K). Fonte: Adaptado de Nirupama et al. (2010).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A produção dos filmes finos de MoO_3 foi feita utilizando-se a técnica de pulverização catódica reativa com radiofrequência (RF) assistida por campo magnético, no equipamento projetado no Laboratório de Filmes Finos do IME (LFF-IME), ilustrado na Figura 3.1.

O equipamento de pulverização catódica do LFF é composto por uma campânula, três catodos, bomba mecânica do tipo Scroll, bomba turbomolecular, controlador de pressão e temperatura, sistema de injeção de gases, cristal de quartzo, fonte e casador de impedância, tal como mostra a Figura 3.1.

Um alvo de Mo, com pureza de 99,99% e 3" de diâmetro foi utilizado nas deposições. Os parâmetros fixos durante a deposição dos filmes de MoO_3 em substratos de vidro soda-lime foram: distância alvo-substrato de 8,5 cm e velocidade de rotação dos substratos de 22 rpm. A potência de deposição foi variada entre 125 e 205 W, a temperatura de substrato variou entre 20 e 400 °C e o percentual de oxigênio na mistura argônio/oxigênio, $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{Ar})$, variou de 17 a 30%. O percentual de O_2 era ajustado por meio dos fluxos de Ar e O_2 . O percentual de O_2 na mistura gasosa era calculado pela razão entre os fluxos, tendo em vista que os controladores de fluxo do sistema de pulverização catódica são mais confiáveis do que o regulador de pressão. Os valores desses parâmetros são mostrados na Tabela 3.1. Além dessas condições de deposição variou-se a espessura dos filmes de MoO_3 .



Figura 3.1 – Equipamento de pulverização catódica com RF e magnetron.

Tabela 3.1 – Parâmetros de deposição dos filmes de MoO₃ depositados pela técnica de pulverização catódica RF reativa.

Temperatura (°C)	Potência (W)	Percentual de O ₂
20	165	23
	125	23
200	165	17, 20, 23, 27 e 30
	205	23
250		
300	165	23
350		
400		

3.1 PREPARO DOS SUBSTRATOS

Os substratos de vidro soda-lime utilizados estavam no formato de lâmina, sendo necessário cortá-las e lavá-las. As lâminas foram cortadas nas dimensões 25x12 mm² para serem inseridas em uma máscara de substratos.

O procedimento de limpeza dos substratos utilizado nas deposições iniciais foi realizado em três etapas. A primeira foi a limpeza superficial dos substratos cortados com um pano de bancada embebido em éter de petróleo para desengordurá-los. A segunda foi a imersão em solução com 300 mL de água destilada e um jato único de sabão neutro para remover qualquer resíduo orgânico. Por último, os substratos foram lavados em água destilada para remover vestígios do detergente. Essa etapa de lavagem foi realizada em triplicata para garantir a limpeza e, após a sua finalização, os substratos foram secos na estufa do LFF-IME. Antes das deposições, foram fixados três pedaços de fita térmica Kapton na superfície dos substratos, de forma a produzir degraus nos filmes e possibilitar a medida de espessura dos filmes.

Outro procedimento de limpeza dos substratos foi utilizado nas deposições finais. As etapas realizadas são relatadas a seguir:

1. Fricção com pano embebido em éter de tricloroetileno nos substratos de vidro soda-lime;
2. Agitação ultrasônica por 10 min nos substratos dentro de um béquer contendo solução aquecida de detergente (8,6 mL de sabão Extran neutro + 172 mL de água destilada);
3. Enxágue dos substratos um a um com jatos de água destilada antes da transferência para novo béquer;

4. Aquecimento de água destilada com substratos imersos por 10 min após início da fervura da água;
5. Agitação ultrasônica em água fervente por 10 min;
6. Repetição das etapas 4 e 5 quando se observava a presença de espuma proveniente do detergente após agitação dos substratos na solução;
7. Agitação ultrasônica em álcool isopropílico PA por 10 min;
8. Secagem na estufa.

Após limpos, foram fixados pedaços pequenos de silício no formato retangular sobre o substrato de vidro utilizando graxa para vácuo com o objetivo de formar degraus.

3.2 PREPARO DO SISTEMA DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA PARA A DEPOSIÇÃO DOS FILMES

Para preparar o sistema, inicialmente foi feita a fixação do alvo de Mo no catodo disponível. Em seguida, adicionaram-se quatro substratos de vidro soda-lime, preparados no procedimento descrito no item 3.1, na máscara de deposição, conforme ilustrado na Figura 3.2. Essa máscara era colocada sobre um aquecedor de substratos. Todo o procedimento de manuseio de substratos e da parte interna da câmara foi feito utilizando luvas sem pó.

O fechamento e bombeamento do sistema foram as etapas seguintes. Após o sistema ter alcançado a pressão base, da ordem de 10^{-6} Torr, procedeu-se à etapa de purga do sistema, a qual foi realizada em triplicata para garantir a limpeza da câmara de deposição, injetando argônio (Ar) em quantidade suficiente para atingir pressão de 20 mTorr no sistema. Após as purgas se ajustava os parâmetros de deposição.

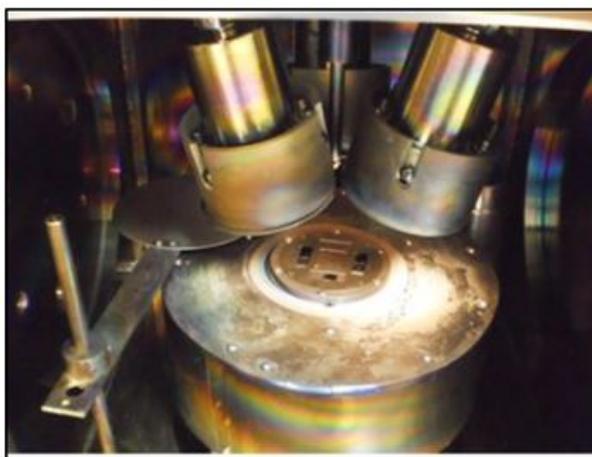


Figura 3.2 – Parte interna da câmara de deposição contendo o alvo de Mo, os substratos de vidro soda-lime na base giratória e o “shutter”.

3.3 DEPOSIÇÃO DE TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO EM ATMOSFERA REATIVA

A deposição de MoO_3 ocorreu a partir do bombardeamento do alvo de Mo em atmosfera reativa de oxigênio. Antes da deposição, um anteparo (“*shutter*”) era posicionado para cobrir os substratos de forma a evitar deposição de material sobre os mesmos durante o procedimento de abertura do plasma. Para obter o plasma, foram acionadas as válvulas de O_2 e Ar para injetar fluxos equivalentes a 7,25 sccm e 87 sccm, respectivamente. A potência foi então aumentada gradativamente, 10 W/min, até alcançar 30 W. Após esse valor, não era necessário manter a mesma quantidade de injeção de O_2 e Ar e, por isso, o fluxo desses gases era reduzido. Atingida a potência desejada, os fluxos de O_2 e Ar foram ajustados de modo a obter o percentual de O_2 entre 17 e 30% e pressão de trabalho de 2 mTorr. Transcorridos 10 min, foi iniciada a deposição removendo-se o “*shutter*” e acionando-se o cronômetro do medidor da taxa de deposição do sistema.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO

A espessura dos filmes foi medida por meio de um perfilômetro Dektak 150, da Veeco, disponível no Laboratório de Filmes Finos do IME (LFF-IME) conectado a um computador.

A transmitância e a refletância foram medidas no espectrofotômetro UV-Vis CARY 5000, da Varian conectado a um computador, disponível no LFF-IME.

A caracterização da estrutura cristalina dos filmes de MoO_3 foi realizada pela técnica de Difração de Raios X no Laboratório de Difração de Raios X da Universidade Federal Fluminense. A espessura obtida do filme foi suficiente para utilizar o modo θ - 2θ acoplados da técnica e os parâmetros foram: faixa angular de 5 a 80° , passo angular igual a $0,03^\circ$, temperatura (20°C) e radiação Co- K_α .

As imagens da superfície dos filmes foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com canhão de emissão de campo (FEG – “*Field Emission Gun*”) da Jeol, modelo JSM-7100TF, do Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de nanomateriais da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (NANOFAB-UERJ). As amostras foram metalizadas no sistema de pulverização catódica do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME (LME-IME) e no LFF-IME.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os filmes depositados nos substratos limpos com o segundo procedimento descrito na seção anterior tiveram maior aderência do que aqueles depositados nos substratos submetidos ao primeiro procedimento de limpeza.

A taxa de deposição pouco variou com a temperatura do substrato. A taxa de deposição dos filmes produzidos com 165 W e temperaturas de substrato iguais a 20, 200, 250, 300, 350 e 400 °C ficou em torno de 1,1 Å/s. Por outro lado, a taxa de deposição aumentou com o incremento da potência de trabalho de modo que em 125 W a taxa foi igual a 0,6 Å/s, em 165 W, 1,1 Å/s e em 205 W, 1,7 Å/s. Além disso, a taxa de deposição diminuiu com o aumento do percentual de O₂ na mistura gasosa. Os valores obtidos foram: 1,10 Å/s; 0,94 Å/s; 0,90 Å/s; 0,82 Å/s e 0,76 Å/s para 17%, 20%, 23%, 27% e 30% de O₂, respectivamente. Essa diminuição foi também observada por Simchi et al. (2013). Esses autores afirmam que até 40% de O₂, a taxa diminui com o aumento do percentual. Contudo, acima desse valor não há significativa variação na taxa.

4.1 EFEITO DA POTÊNCIA DE TRABALHO

O efeito da potência na cristalização dos filmes de MoO₃ depositados a 200 °C e com 23% de O₂ pode ser verificado nos difratogramas de raios x da Figura 4.1. A espessura dos filmes ficou em torno de 500 nm. A porção amorfa identificada entre 20 e 40° deve-se principalmente ao substrato de vidro. Como se pode observar, os difratogramas dos filmes depositados a 165 W e 205 W mostram que esses materiais são majoritariamente amorfos ou nanocristalinos, enquanto que no difratograma dos filmes depositados a 125 W é verificado um pico de baixa intensidade, em 26,6°, referente ao plano (011) da fase β-MoO₃. Além disso, para todas as potências, observa-se outro pico referente à fase tetragonal-MoO_{2,8}. As fichas utilizadas para a identificação das fases β e tetragonal foram a JCPDS n° 00-037-1445 e JCPDS n° 00-012-0517, respectivamente.

Em geral, a cristalização de filmes depositados por pulverização catódica é favorecida quando há incremento da temperatura do substrato ou quando a potência de deposição é suficientemente alta para que os átomos cheguem ao substrato com alguma energia. Os resultados indicam que tanto a temperatura (200 °C) quanto as potências utilizadas não favoreceram a cristalização dos filmes. Ponce-Mosso et al. (2018) também não observaram uma influência da potência na cristalização dos filmes, concluindo que os filmes tornaram-se cristalinos devido ao efeito da temperatura. No caso do filme depositado a 125 W, visto que ele foi crescido durante um tempo maior para se alcançar a mesma espessura dos demais

filmes (500 nm), é possível que esse tempo tenha sido longo o suficiente para iniciar a cristalização. Ainda assim, esses filmes possuem baixa cristalinidade e devem ser crescidos em temperaturas acima de 200 °C ou ser submetidos a tratamento térmico pós-deposição como sugere a literatura (SIMCHI et al., 2013).

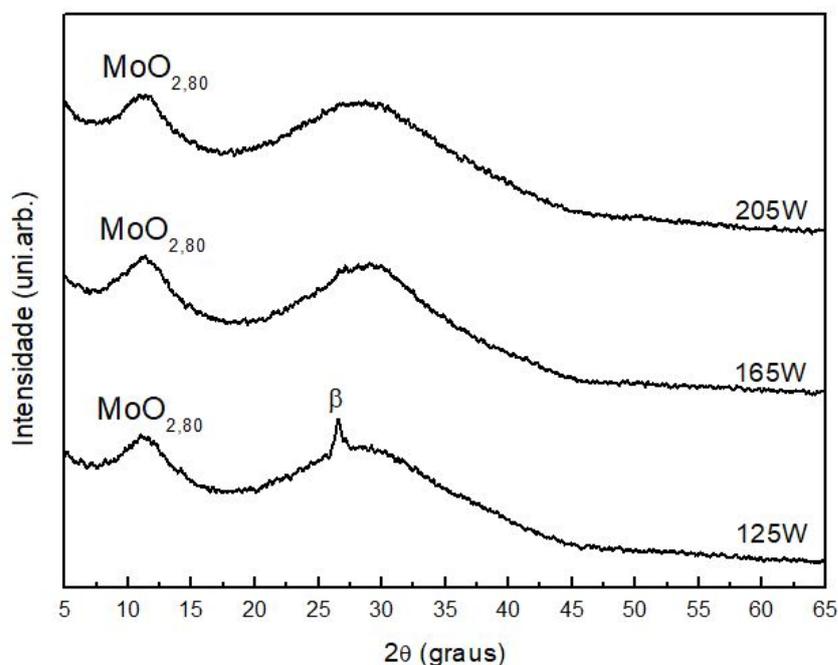


Figura 4.1 – Difratomogramas de raios x dos filmes de MoO₃ depositados a 200 °C, com 23% de O₂ e com diferentes potências de trabalho.

O efeito da potência na morfologia dos filmes de MoO₃ pode ser observado nas micrografias da Figura 4.2. O crescimento de filmes de MoO₃ foi mais favorecido em potências menores, o que corrobora os resultados mostrados nos difratogramas da Figura 4.1. Pode-se observar que os grãos dos filmes de MoO₃ produzidos a 125 W e 205 W são aproximadamente equiaxiais. Já na amostra depositada a 165 W, os grãos possuem morfologia do tipo agulha. Segundo Dwivedi et al. (2018), o formato esférico é a morfologia ideal para que o transporte de buracos nos filmes de MoO₃ seja mais eficaz. A morfologia esférica favorece o aumento da área superficial e filmes com menos defeitos. Sendo assim, no que se refere à morfologia, os filmes de MoO₃ depositados a 125 W e 205 W são compatíveis para funcionar como camada transportadora de buracos em aplicações que requeiram grande área superficial. Essas morfologias já foram verificadas por outros autores, como Uthanna, Nirupama e Pierson (2010) que as obtiveram em filmes depositados por pulverização catódica.

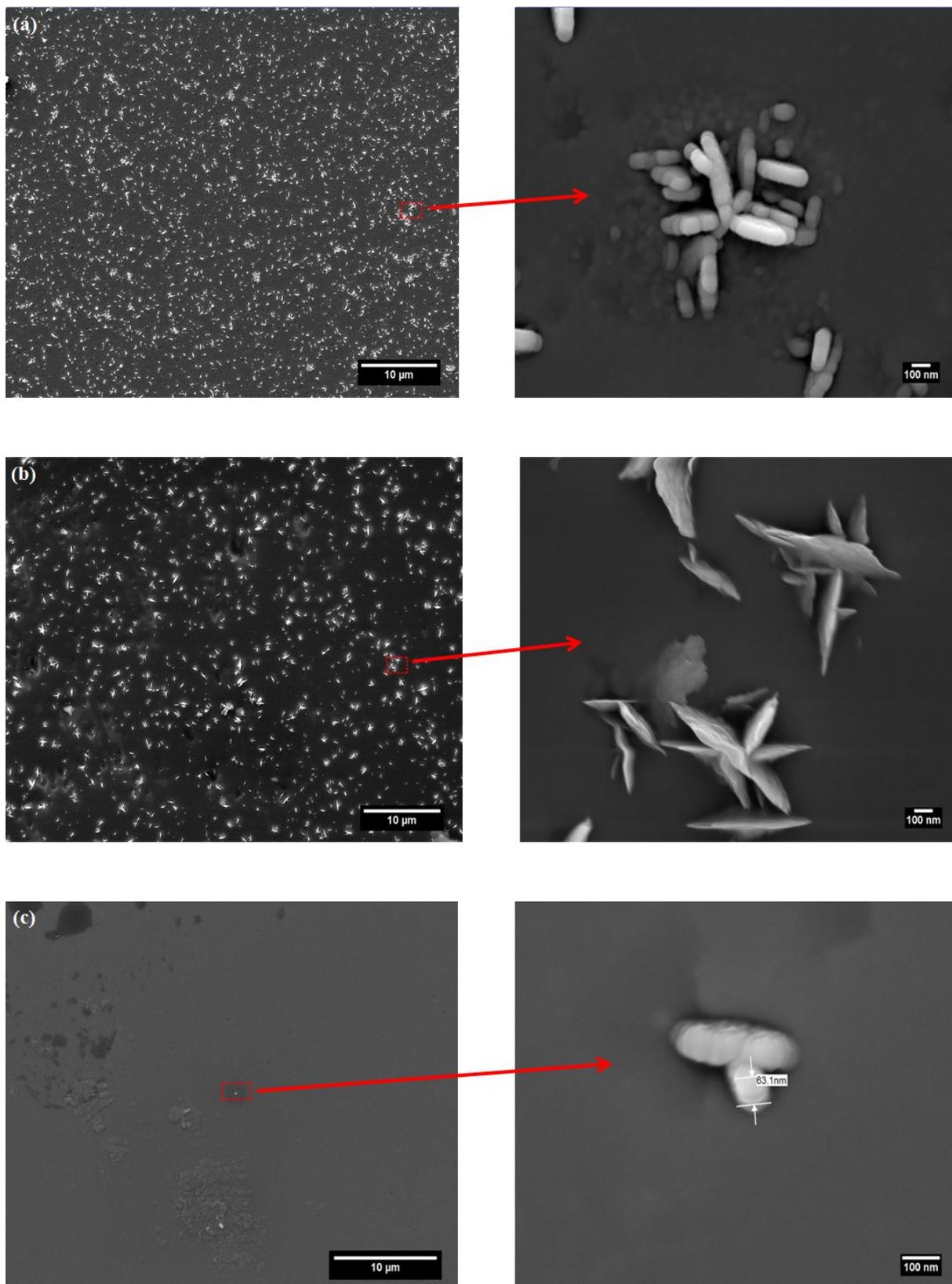


Figura 4.2 – Micrografias obtidas no MEV dos filmes de MoO_3 depositados a 200 °C, com 23% de O_2 e com potências de trabalho: a) 125 W; b) 165 W; c) 205 W.

A Figura 4.3 mostra os espectros de transmitância dos filmes depositados a 200 °C nas diferentes potências. O coeficiente de absorção (α') foi calculado a partir dos dados de transmitância e plotado em função da energia do fóton incidente (E), tal como mostra a Figura 4.4 (PANKOVE, 1971). Os filmes depositados com 125 W e 205 W possuem espectros bem semelhantes, com transmitância na região visível em torno de 75%, enquanto que os depositados com 165 W são menos transparentes, com transmitância próxima a 60%. É possível que a espessura desse filme não tenha sido uniforme e a análise tenha sido feita em uma região com espessura um pouco maior que a dos demais filmes, o que pode ser inclusive atestado pelo maior número de franjas de interferência. Na Figura 4.4a, o espectro de absorção desse filme também difere dos demais, exibindo um patamar intermediário antes da absorção fundamental, o que pode estar relacionado à existência de uma maior concentração de defeitos, em função da maior espessura desse filme.

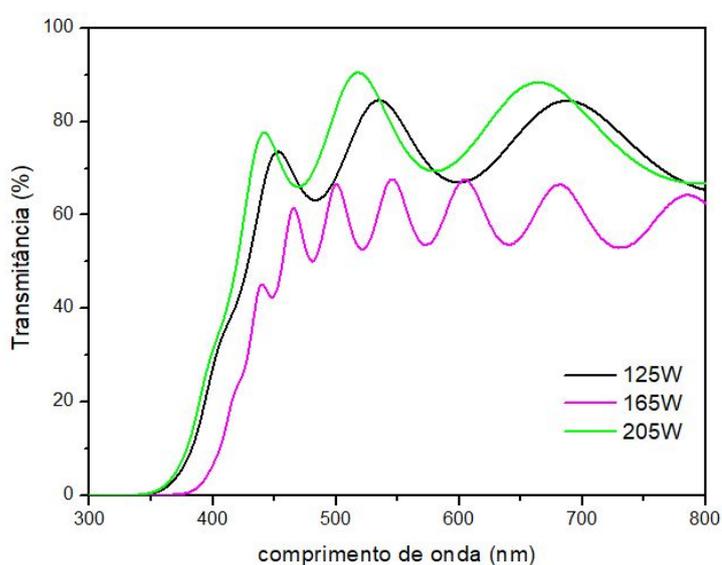


Figura 4.3 – Espectros de transmitância dos filmes de MoO_3 depositados a 200 °C, com 23% de O_2 e com diferentes potências de trabalho.

A banda proibida (E_g) dos filmes, cujo resultado é mostrado na Figura 4.4b, foi obtida considerando-se que o MoO_3 é um semiconductor de banda indireta (KODAN et al., 2018; MELO et al., 2019). Não há um consenso na literatura sobre o tipo de transição fundamental do MoO_3 . A maioria dos autores considera indistintamente ambas as transições, direta (CHATURVEDI; SWAMI; DUTTA, 2016) e indireta (MEHMOOD et al., 2019), sem explicar a razão da escolha, a qual é fundamental para se obter um valor preciso da banda proibida. Entretanto, alguns autores, como de Melo et al. (2019), Kodan et al. (2018) e Qu et al. (2017), fizeram cálculos teóricos para determinar a estrutura eletrônica do MoO_3 e concluíram que a transição entre as bandas de valência e de condução é indireta. Baseado nesses estudos teóricos, considerou-se a transição indireta para o cálculo da banda proibida dos filmes. Assim, o valor da banda dos filmes foi determinado plotando-se um gráfico de $(\alpha'.E)^{1/2}$ versus E e extrapolando-se a porção linear da curva

para o eixo da energia (FAHRENBRUCH; BUBE, 2012). Os valores obtidos de E_g , na faixa de 2,7-2,8 eV, estão de acordo com os encontrados na literatura para a fase cristalina β -MoO₃ (por ex., 2,6 eV (KODAN et al., 2018)) apesar da microestrutura amorfa ou nanocristalina observada nos nossos filmes, conforme mostra a Figura 4.1. O menor valor de E_g do filme depositado a 165 W pode estar relacionado com a existência de uma maior quantidade defeitos, tais como vacâncias de oxigênio.

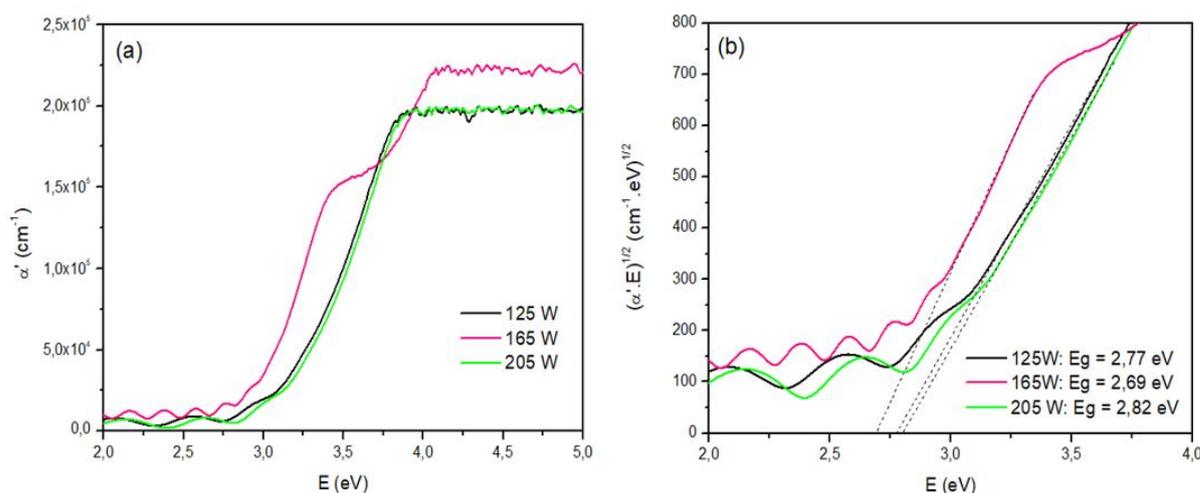


Figura 4.4 – Propriedades óticas dos filmes de MoO₃ depositados a 200 °C, com 23% de O₂ e com diferentes potências de trabalho: a) coeficiente de absorção; b) plot de Tauc - transição indireta.

4.2 EFEITO DA TEMPERATURA DE SUBSTRATO

O efeito da temperatura do substrato nos filmes depositados com 165 W e 23% de O₂ pode ser verificado nos difratogramas de raios x da Figura 4.5. A espessura dos filmes ficou em torno de 500 nm. Essas condições de deposição foram escolhidas porque forneceram filmes amorfos, com uma morfologia diferente das demais, do tipo agulha. Dessa forma, o efeito da temperatura na cristalização e na morfologia seria mais evidente. Os difratogramas mostram que os filmes produzidos à temperatura ambiente e a 200 °C são majoritariamente amorfos ou nanocristalinos. Navas et al. (2009) também relataram que filmes do sistema Mo-O produzidos em baixas temperaturas de substrato, potência de trabalho de 150 W e atmosfera de argônio são amorfos.

O difratograma de raios x dos filmes de MoO₃ fabricados em 250 °C mostra o pico (011) da fase β , em 26,6°. Esse pico teve a sua intensidade aumentada em temperaturas superiores a 250 °C. Além disso, nas amostras produzidas acima dessa temperatura, a coexistência das fases cristalinas α -MoO₃ e β -MoO₃ é observada, sendo essa última predominante até 350 °C. As fichas utilizadas para identificação foram JCPDS n° 00-037-1445, para a fase β , e JCPDS n° 00-035-0609 e JCPDS n° 00-005-0508, ambas para a fase α .

Observa-se que o aumento da temperatura do substrato favoreceu o crescimento da fase estável α -MoO₃. De fato, Carcia e McCarron (1987) afirmaram que, a partir de 400 °C, a fase β -MoO₃ pode ser completamente transformada em α -MoO₃. Esse resultado também está de acordo com a informação contida na ficha JCPDS n° 00-037-1445, de que a fase β -MoO₃ transforma-se completamente para α -MoO₃ a partir de 350-400 °C.

A formação das fases α e β , observada nos filmes depositados a 400 °C, pode estar relacionada com o percentual de O₂ (23%) no gás. Kodan et al. (2018) investigaram o papel da quantidade de O₂ na composição das fases presentes, mostrando que filmes produzidos a 400 °C com percentual de O₂ igual a 10% possuíam predominantemente a fase β -MoO₃, enquanto que filmes produzidos em misturas com valores superiores a 30% de O₂ possuíam basicamente a fase α -MoO₃. Já que neste trabalho os filmes de MoO₃ foram produzidos em atmosfera reativa com percentual de 23% de O₂, é possível que, mesmo com a temperatura de substrato a 400 °C, não tenha sido suficiente para formar apenas fase α em detrimento da β .

Foram observadas também pequenas quantidades de óxidos de molibdênio com fórmula Mo_yO_x, com x/y \approx 2,80. Esses óxidos foram identificados pelo software HighScore Plus como sendo: MoO_{2,8}, tetragonal; Mo₅O₁₄, monoclinico; Mo₄O₁₁, monoclinico ou ortorrômbico; e Mo₁₇O₄₇, ortorrômbico (KIHILBORG et al., 1959; PORTEMER et al., 1993). Assim, em baixas temperaturas, constata-se a presença de óxidos de molibdênio, ainda que em pequenos percentuais, com a estrutura monoclinica, a mesma da fase estável β -MoO₃, enquanto que em altas temperaturas observa-se a presença de pequenos percentuais de óxidos com a estrutura ortorrômbica, a mesma da fase estável α -MoO₃. Embora tenha havido formação desses compostos deficientes em oxigênio, pode-se afirmar que os filmes produzidos são majoritariamente MoO₃.

Outros planos das fases α e β foram identificados na região 2θ maior que 30°. O importante a ressaltar, ao analisar o acréscimo de temperatura de 300 a 400 °C, foi o aumento proporcional da fase α -MoO₃ em detrimento da β -MoO₃, o que corrobora as afirmações de Carcia e McCarron (1987).

O aumento da cristalinidade com a temperatura do substrato também foi observado por Uthanna, Nirupama e Pierson (2010). Esses autores produziram filmes de MoO₃ utilizando a técnica de pulverização catódica, pressão parcial de O₂ em 2x10⁻⁴ mbar e pressão de deposição em 4x10⁻² mbar. Eles observaram o aumento da cristalinidade dos filmes de MoO₃ produzidos em substratos aquecidos a 200 °C e 250 °C.

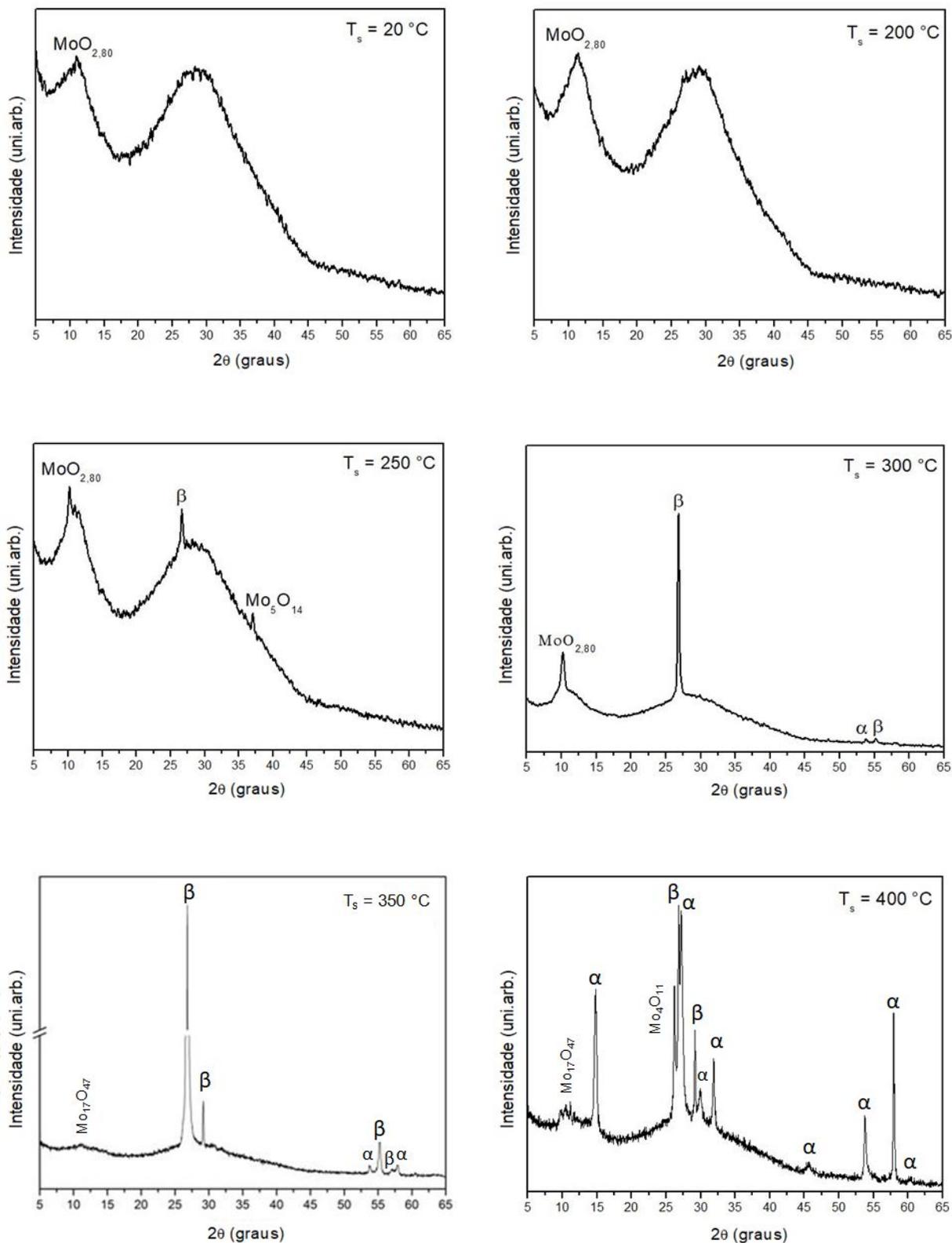


Figura 4.5 – Difratoogramas de raios x dos filmes de MoO₃ depositados com 165 W, 23% de O₂ e a diferentes temperaturas de substrato.

O efeito da temperatura de substrato na morfologia dos filmes de MoO_3 produzidos nas condições de 165 W e 23% de O_2 pode ser observado nas micrografias da Figura 4.6. Não são visualizados cristais nos filmes depositados à temperatura ambiente. É possível que o MEV utilizado possua um poder de resolução insuficiente para resolver os grãos. Porém, como observado no difratograma da Figura 4.5, sugere-se que esses filmes sejam amorfos ou nanocristalinos. Assim como Uthanna, Nirupama e Pierson (2010) observaram. Eles produziram filmes de MoO_3 em substratos não aquecidos e pressão parcial de O_2 igual a 2×10^{-4} mbar, pressão próxima a desse trabalho, e também relataram a obtenção de filmes amorfos. Além deles, Morales-Luna et al. (2017) constataram o mesmo resultado utilizando potência de 35 W e atmosfera gasosa com fração de O_2 igual a 0,18.

As micrografias dos filmes de MoO_3 produzidos em substratos aquecidos revelam agregados cristalinos, conforme mostram as Figuras 4.6b a 4.6f. Os filmes de MoO_3 fabricados a 200 °C e 250 °C possuem menos grãos do que os de 300 °C, que por sua vez têm menos grãos do que os depositados a 350 °C e 400 °C. Verifica-se que nos filmes depositados a 400 °C, a concentração de grãos é mais elevada. Esse comportamento corrobora com os resultados mostrados nos difratogramas da Figura 4.5.

A partir dessas análises, pode-se afirmar que o aumento de temperatura no substrato favoreceu efetivamente a cristalização dos filmes de MoO_3 . Martínez et al. (2013) produziram filmes de MoO_3 pela técnica de pirólise por spray e, embora o método de produção tenha sido diferente, eles notaram a mesma influência da temperatura do substrato na cristalização dos filmes de MoO_3 . Uthanna, Nirupama e Pierson (2010) constataram o mesmo efeito nos filmes de MoO_3 utilizando a técnica de pulverização catódica com corrente contínua.

A temperatura no substrato favoreceu a formação de grãos equiaxiais, conforme a Figura 4.6. Uthanna, Nirupama e Pierson (2010) afirmaram que as formas esférica, agulha, bastão, oval, dentre outras, são comuns em filmes de MoO_3 . No entanto, vale ressaltar que esses mesmos autores complementam dizendo que a morfologia dos filmes depende da técnica empregada e das condições de trabalho. Como já foi discutido anteriormente, grãos esféricos em filmes de MoO_3 são ideais para aplicações que requeiram grande área superficial de modo que qualquer filme cristalino produzido nesse trabalho pode atender as características morfológicas de dispositivos optoeletrônicos.

Os espectros de transmitância dos filmes de MoO_3 depositados com 165 W, 23% de O_2 e a diferentes temperaturas de substrato podem ser observados na Figura 4.7. A transmitância encontra-se entre 60 e 70%, indicando a transparência dos filmes no espectro visível. O coeficiente de absorção, da ordem de 10^5 cm^{-1} , foi calculado utilizando-se os dados de transmitância, conforme Figura 4.8 (PANKOVE, 1971). Observa-se que os filmes crescidos em temperaturas de até 200 °C exibem um pequeno patamar intermediário de absorção, ligeiramente acima da aresta de absorção fundamental, o que pode estar

relacionado com a natureza amorfa desses filmes, conforme constatado nos difratogramas da Figura 4.5. Essa hipótese é sustentada pelo fato de que, acima dessa temperatura, os filmes são cristalinos e os espectros apresentam somente um único patamar de absorção. Outra possibilidade pode estar relacionado à diminuição da presença da fase $\text{MoO}_{2,8}$ e ao aumento da fase β conforme se aumenta a temperatura de deposição. Os valores da banda proibida foram determinados a partir de um plot de Tauc, considerando transição indireta, tal como apresentado na Figura 4.4, e estão mostrados na Tabela 4.1. Os valores da banda proibida dos filmes cristalinos variaram entre 2,8 eV e 3,1 eV, estando dentro da faixa relatada na literatura para as fases cristalinas $\beta\text{-MoO}_3$ (por ex., 2,6 eV (KODAN et al., 2018)) e $\alpha\text{-MoO}_3$ (por ex., 3,3 eV (KODAN et al., 2018)).

Para os filmes cristalinos, verifica-se uma tendência de aumento da banda proibida com o aumento de temperatura. Esse comportamento pode, a princípio, estar relacionado com o preenchimento das vacâncias de oxigênio em maiores temperaturas. Como a cristalinidade aumenta com a temperatura, a concentração de vacâncias diminui, promovendo o aumento da banda proibida. Assim, é esperado que os filmes depositados em maiores temperaturas tenham composição mais próxima da estequiométrica. Em relação a isso, é interessante observar que os espectros de transmitância dos filmes depositados nas temperaturas mais altas não possuem as franjas de interferência observadas nos demais espectros, o que é um indicativo de mudança de composição. Como destacado por Borah et al. (2019), essas franjas são oriundas da diferença do índice de refração entre o filme e o substrato de vidro soda-lime. Dessa forma, visto que os filmes crescidos nas diferentes temperaturas possuem diferentes graus de cristalinidade e de deficiência de oxigênio (os depositados em altas temperaturas são mais cristalinos e menos deficientes de oxigênio), é esperado que eles também possuam diferentes índices de refração, explicando o desaparecimento das franjas de interferência. Outra hipótese mais provável para o aumento de E_g com a temperatura está ligada ao fato de os filmes depositados acima de 300 °C possuírem as duas fases, sendo que a fase $\beta\text{-MoO}_3$, de menor banda, transforma-se para a fase $\alpha\text{-MoO}_3$, de maior banda, à medida que a temperatura aumenta. Assim, esse aumento deve-se ao aumento do percentual da fase α nos filmes, decorrente do aumento da temperatura do substrato, como constatado nos difratogramas da Figura 4.5. O filme depositado a 400 °C, composto por uma mistura de fases $\alpha\text{-MoO}_3$ e $\beta\text{-MoO}_3$, apresenta uma absorção gradual, com início em torno de 550 nm, o que está de acordo com o encontrado por Carcia e McCarron (1987) que mostraram que filmes com a mistura de fases $\alpha\text{-MoO}_3/\beta\text{-MoO}_3$ possuem patamar de absorção entre 500-600 nm.

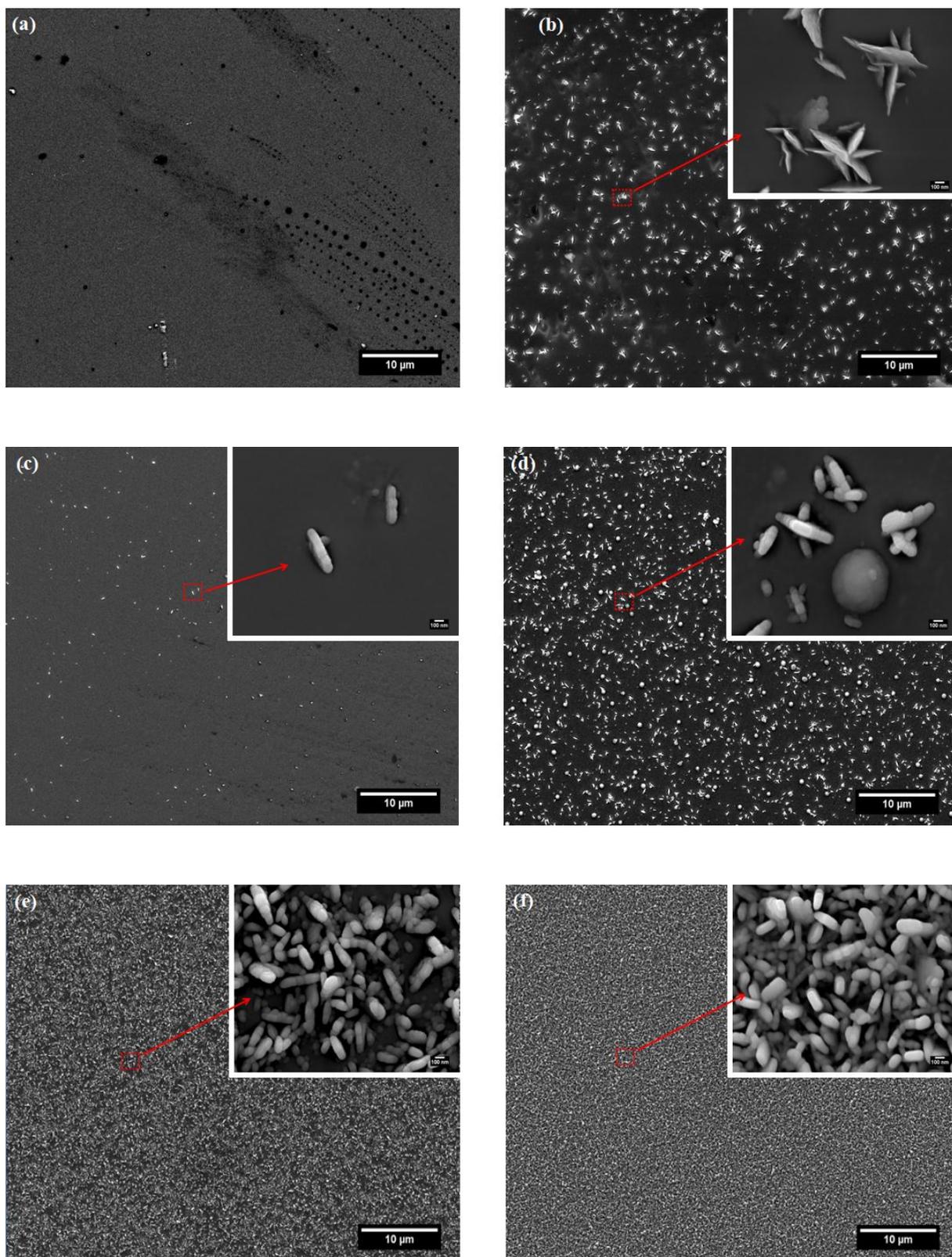


Figura 4.6 – Micrografias obtidas no MEV dos filmes de MoO₃ depositados com 165 W, 23% de O₂ e a diferentes temperaturas de substrato: (a) 20 °C ; (b) 200 °C; (c) 250 °C; (d) 300 °C; (e) 350 °C; (f) 400 °C.

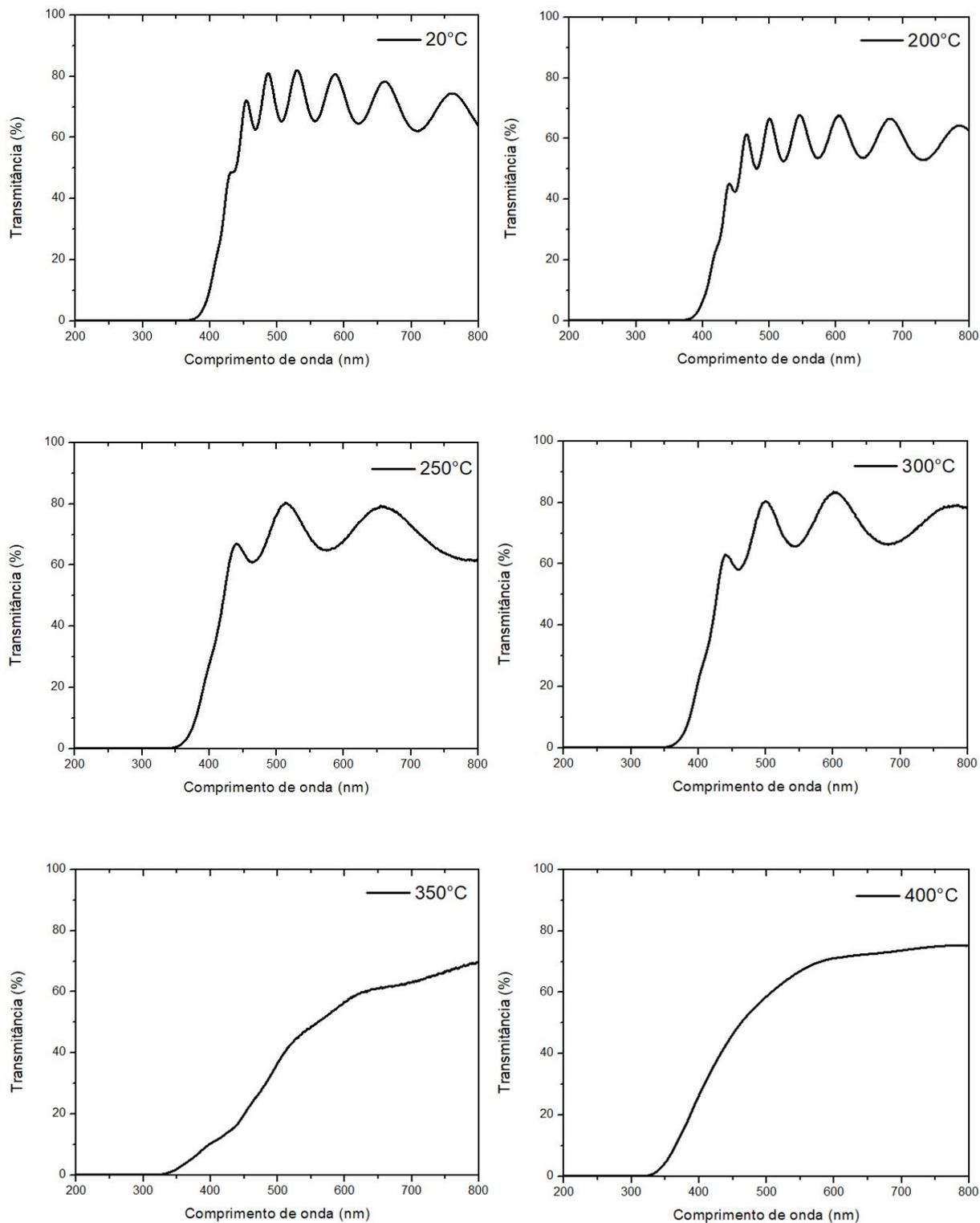


Figura 4.7 – Espectros de transmitância dos filmes de MoO_3 depositados com 165 W, 23% de O_2 e a diferentes temperaturas de substrato.

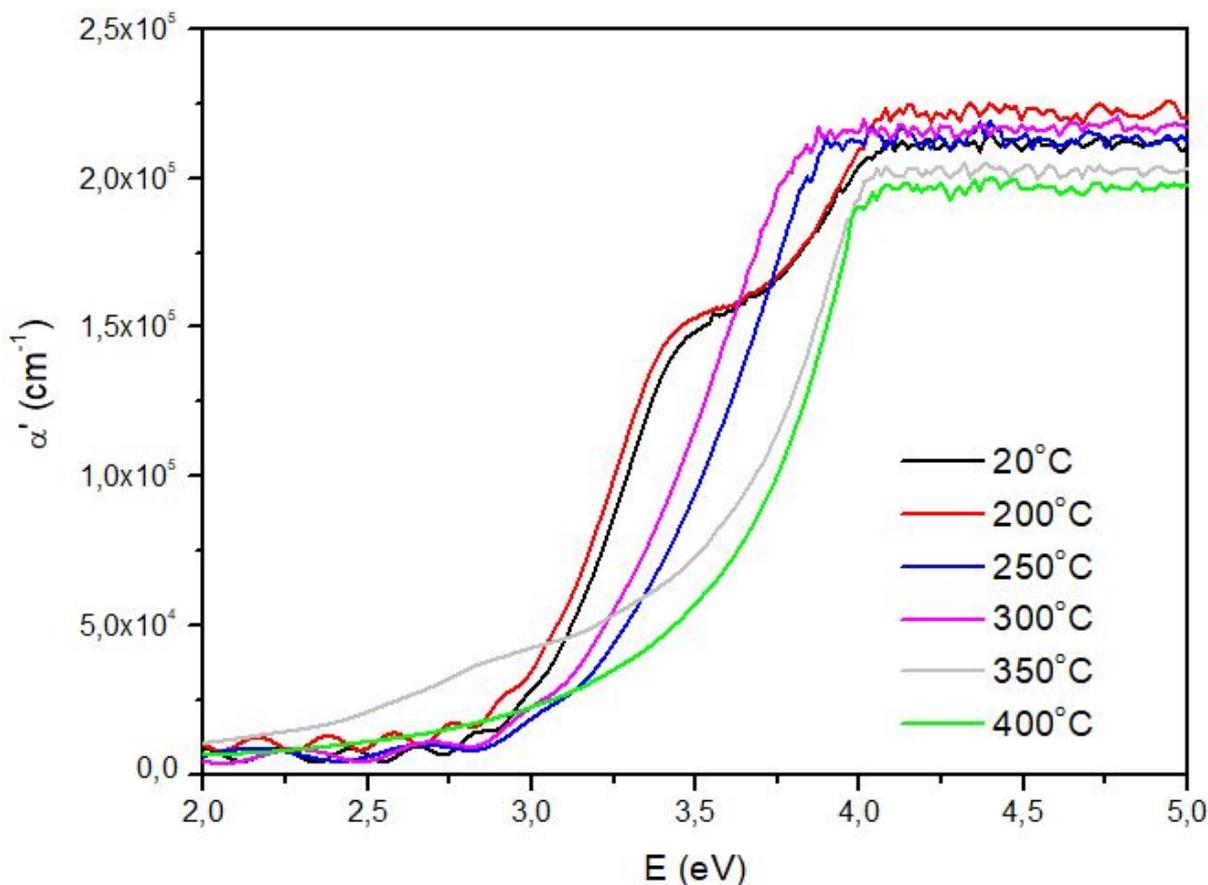


Figura 4.8 – Coeficiente de absorção dos filmes de MoO_3 depositados com 165 W, 23% de O_2 e a diferentes temperaturas de substrato.

Tabela 4.1 – Banda proibida dos filmes de MoO_3 com 500 nm depositados com 165 W, 23% de O_2 e a diferentes temperaturas de substrato.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	E_g (eV)
20	2,73
200	2,69
250	2,82
300	2,77
350	3,02
400	3,07

4.3 EFEITO DO PERCENTUAL DE OXIGÊNIO

O efeito da quantidade de oxigênio na cristalização dos filmes de MoO_3 foi investigado nos filmes depositados a 165 W e 200 $^{\circ}\text{C}$. A espessura dos filmes variou entre 640 e 935 nm. Essas condições foram escolhidas para investigar o papel do oxigênio pelo fato de que os filmes eram amorfos e também porque altas temperaturas degradariam alguns dispositivos optoeletrônicos. Os resultados podem ser verificados nos difratogramas de

raios x da Figura 4.9. As fichas utilizadas foram: JCPDS n° 00-037-1445, para a fase β , JCPDS n° 00-005-0507 e JCPDS n° 00-005-0508, ambas para a fase α . Observa-se que percentuais de O_2 menores que 23% levam à formação de filmes predominantemente amorfos ou nanocristalinos. Já acima desse valor, os filmes obtidos são cristalinos. Logo, pode-se inferir que a cristalização dos filmes MoO_3 é favorecida quando se aumenta a quantidade de O_2 na atmosfera reativa.

Simchi et al. (2013) depositaram filmes de MoO_3 variando o percentual de O_2 de 0 a 100% e obtiveram somente amostras amorfas. No entanto, embora esses autores tenham utilizado a mesma técnica de deposição, eles depositaram os filmes à temperatura ambiente, diferentemente desse trabalho em que a deposição foi feita a 200 °C. Como já foi discutido anteriormente, deposições com substratos aquecidos favorecem a cristalização dos filmes.

Observa-se também que a fase β aparece somente na amostra depositada com 23% de O_2 , enquanto que a fase α surge nos filmes depositados com percentuais de O_2 superiores (27% e 30%). Portanto, pode-se afirmar que a quantidade de O_2 influencia a formação de fases, sendo que, nessa temperatura de deposição, a fase α é favorecida quando o percentual de O_2 é maior que 23%. Kodan et al. (2018) depositaram filmes de MoO_3 com pressão de trabalho em 3 mTorr e eles afirmaram que nessas condições a formação da fase α é favorecida em pressões parciais de O_2 acima de 0,9 mTorr.

Os difratogramas dos filmes depositados com 27% e 30% de O_2 são semelhantes, sendo que a diferença entre eles consiste na intensidade dos picos. Os picos são mais intensos nos difratogramas dos filmes depositados com 30% de O_2 . Nota-se também nesses dois difratogramas a presença da fase Mo_9O_{26} , identificada pela ficha JCPDS n° 00-012-0517. Sendo assim, a subestequiometria não foi eliminada mesmo com o aumento do percentual de O_2 . Além dessa fase deficiente em O_2 , o $MoO_{2,8}$, identificado em baixos ângulos, foi formado em todas as amostras produzidas nesse estudo (identificação por meio da ficha JCPDS n° 00-005-0442).

Ramana et al. (2007) conseguiram produzir filmes MoO_3 estequiométricos, sem a presença de fases extras, com percentual de O_2 igual a 62%, sendo esse percentual controlado via pressão parcial de O_2 em atmosfera Ar- O_2 , e temperatura de substrato igual a 445 °C pela técnica de pulverização catódica com corrente contínua. Embora a técnica empregada pelos autores seja um pouco diferente da utilizada neste trabalho, o resultado sugere que se aumentarmos a temperatura do substrato e a quantidade de O_2 , filmes monofásicos e estequiométricos de MoO_3 podem ser obtidos.

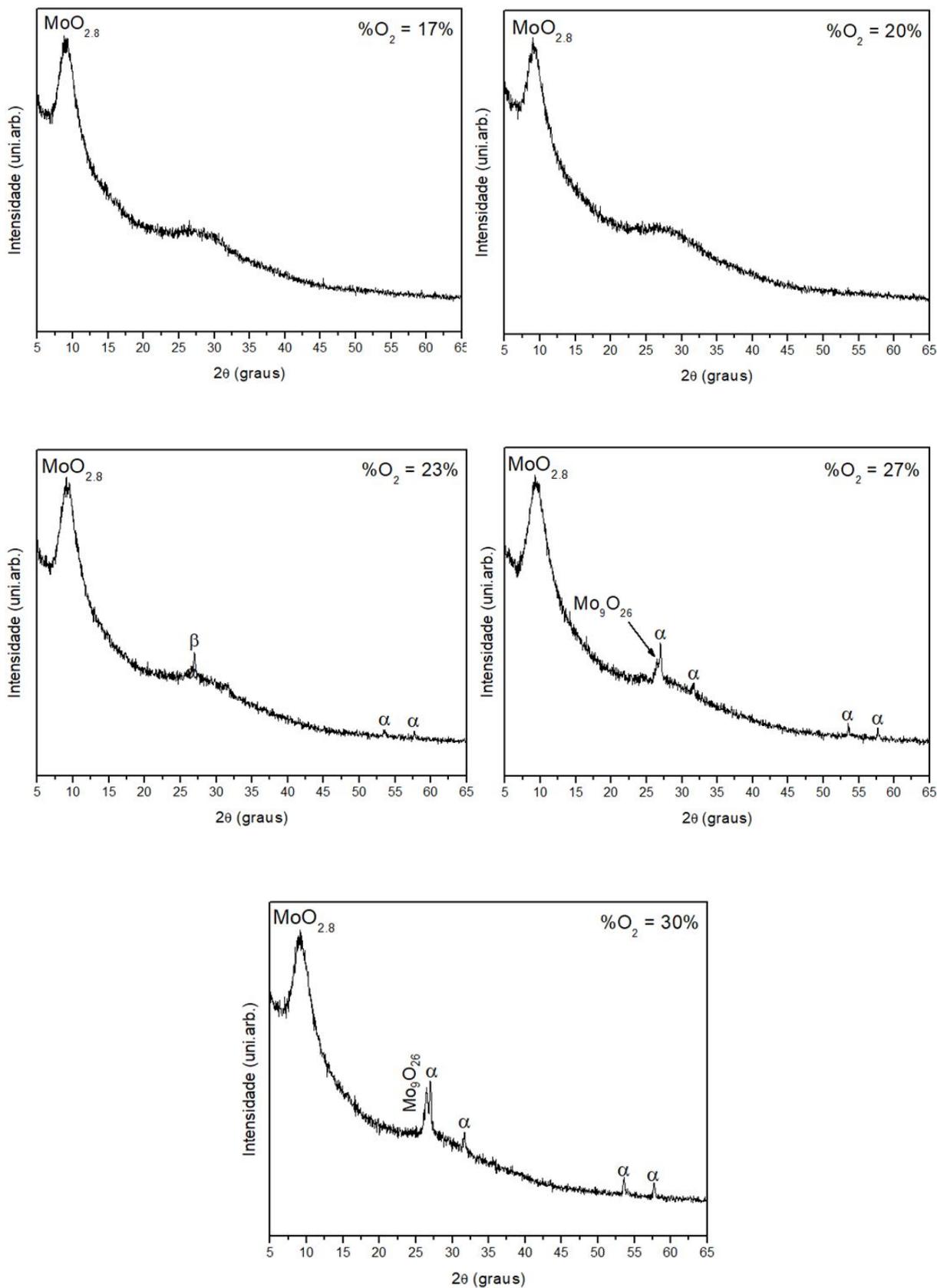


Figura 4.9 – Difratoogramas de raios x dos filmes de MoO₃ depositados a 165 W, 200 °C e com diferentes percentuais de O₂.

O efeito da quantidade de oxigênio na morfologia dos filmes de MoO_3 depositados a 165 W e 200 °C pode ser observado nas micrografias da Figura 4.10. Os filmes depositados com percentuais de 17% e 20% de O_2 possuem menos grãos em comparação aos de 23%, 27% e 30% de O_2 , o que condiz com os resultados mostrados nos difratogramas da Figura 4.9, que indicavam que os filmes ficavam mais cristalinos à medida que o percentual de O_2 aumentava. Embora Simchi et al. (2013) afirmem que a cristalização dos filmes de MoO_3 independe da quantidade de moléculas de O_2 , os resultados deste trabalho mostram que a quantidade de O_2 desempenha um papel importante na cristalização. A quantidade de O_2 não influenciou a morfologia dos filmes de MoO_3 . Todas as amostras tiveram grãos alongados, conforme mostra a Figura 4.10. Como já foi discutido na seção anterior, filmes de MoO_3 podem ser produzidos com diversas morfologias, a depender da técnica utilizada (UTHANNA; NIRUPAMA; PIERSON, 2010). Sendo assim, os resultados de MEV obtidos estão de acordo com a literatura.

Os espectros de transmitância dos filmes de MoO_3 produzidos a 165 W, 200 °C e com diferentes percentuais de O_2 podem ser observados na Figura 4.11. Os filmes tiveram transmitância em torno de 70% na faixa do espectro visível. Nirupama et al. (2010) observaram um aumento de 45% para 85% na transmitância dos seus filmes quando eles aumentaram a pressão parcial de O_2 de 8×10^{-5} para 8×10^{-4} mbar. Esse comportamento é, de fato, esperado, pois espera-se que as vacâncias de O_2 sejam preenchidas com o aumento do percentual de O_2 na atmosfera reativa e, dessa forma, o óxido se torne mais transparente. Os resultados da Figura 4.11, no entanto, mostram que os valores de transmitância ficaram próximos, ou seja, não variaram com a quantidade de O_2 . Esse comportamento pode ter ocorrido devido à variação de espessura dos filmes produzidos em diferentes percentuais de O_2 . Neste trabalho, os filmes depositados com 30% de O_2 eram mais espessos (935 ± 15 nm) do que os depositados com 17% de O_2 (640 ± 20 nm) (ver Tabela 4.2). Portanto, essa variação na espessura dos filmes pode ter anulado o efeito esperado, reportado por Nirupama et al. (2010), resultando em valores de transmitância semelhantes. As franjas de interferência observadas nos filmes produzidos com percentuais de 17% a 27% de O_2 desapareceram nos filmes depositados com 30% de O_2 . O desaparecimento de franjas de interferência indica filmes com mais defeitos. A rugosidade é um tipo de defeito que pode causar esse desaparecimento, pois a não uniformidade da superfície dos filmes prejudica a formação de franjas de interferência (BORAH et al., 2019). Em geral, filmes mais rugosos são obtidos em filmes mais espessos. Contudo, a espessura dos filmes depositados na faixa de 17% a 27% de O_2 , aparentemente, não influenciou a formação de franjas de interferência. Portanto, há indícios de que o aumento da quantidade de O_2 influencia a formação de defeitos que por sua vez prejudica a formação de franjas de interferência.

O coeficiente de absorção dos filmes de MoO_3 é verificado na Figura 4.12. Os filmes produzidos com 17% e 20% de O_2 possuem patamar intermediário de absorção. Não é tão nítido identificar esse patamar intermediário no filme depositado a 20% pela

Figura 4.12 devido à existência de ruídos nessa região do espectro. Contudo, na Figura 4.11 fica claro o patamar intermediário de absorção em torno de 430 nm. É provável que esse fenômeno tenha ocorrido devido à formação majoritária de material amorfo ou nanocristalino, conforme Figura 4.9, pois não se observam patamares intermediários de absorção nos filmes cristalinos. Outra possibilidade, conforme Figura 4.9, é a diminuição da presença da fase $\text{MoO}_{2,8}$ em função do surgimento das fases MoO_3 e Mo_9O_{26} que são favorecidas com o aumento do percentual de O_2 .

Os valores da banda proibida dos filmes estão mostrados na Tabela 4.2 e foram determinados da forma como mostrado na Figura 4.4. Os valores da banda proibida foram estatisticamente iguais, em torno de 2,73 eV, com exceção dos filmes depositados com 30% de O_2 , com valor de banda proibida igual a 2,35 eV. É provável que a semelhança entre os valores das bandas tenha ocorrido devido à predominância da porção amorfa ou nanocristalina e também da fase $\text{MoO}_{2,80}$, identificadas nos difratogramas da Figura 4.9. Já o filme depositado com 30% de O_2 , apesar de apresentar uma quantidade maior da fase α , apresenta também uma quantidade maior da fase deficiente em oxigênio Mo_9O_{26} , o que pode ter resultado no decréscimo da banda proibida. Fan et al. (2011) e Borah et al. (2019) afirmaram que a presença de fases deficientes em O_2 pode resultar na diminuição dos valores de banda proibida dos filmes de MoO_3 . Vale destacar também que valores de banda podem ser alterados quando há formação de defeitos, o que é sugerido pelo espectro de transmitância da amostra depositada com 30% de O_2 .

Uma forma adicional de discutir a influência da quantidade de O_2 na microestrutura dos filmes é determinando-se o índice de refração dos mesmos, visto que essa propriedade depende da composição e da porosidade do material. Os índices de refração foram calculados pelo método proposto por Manifacier, Gasiot e Fillard (1976). As espessuras teóricas também foram obtidas por esse método e comparadas com as espessuras medidas. Os resultados estão mostrados na Tabela 4.2. Observa-se que o índice de refração diminui com o aumento do percentual de O_2 tal como Murphy et al. (2015) afirmaram. Esses autores explicam que óxidos metálicos possuem índice de refração menor do que os materiais metálicos, pois a luz é refratada nos óxidos, devido a sua elevada transmitância, enquanto que a luz é toda refletida nos materiais metálicos. De fato, com o aumento do percentual de O_2 , mais vacâncias são preenchidas e mais transparentes são os óxidos. Sendo assim, os filmes depositados com 30% de O_2 possuem índice de refração menor, pois há mais compostos óxidos nesses filmes (Figura 4.9). Os valores mostrados na Tabela 4.2 estão de acordo com a literatura que reporta valores entre 1,9 e 2,0 para filmes estequiométricos (MELO et al., 2019).

No anexo A-I é mostrado um resumo das propriedades de todos os filmes de MoO_3 produzidos neste trabalho, em função dos parâmetros de deposição.

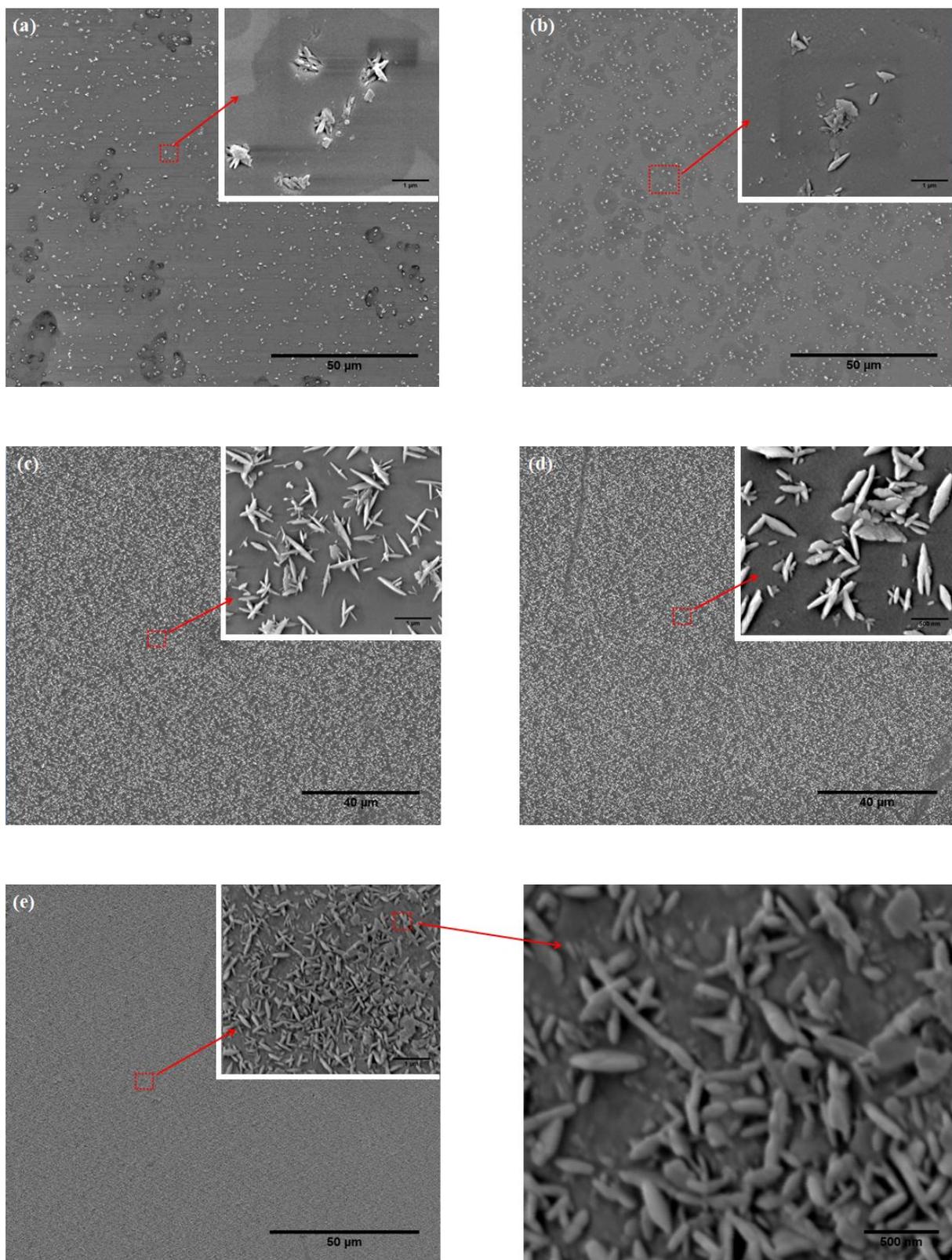


Figura 4.10 – Micrografias obtidas no MEV dos filmes de MoO₃ depositados a 165 W, 200 °C e com diferentes percentuais de O₂: (a) 17%; (b) 20%; (c) 23%; (d) 27%; (e) 30%.

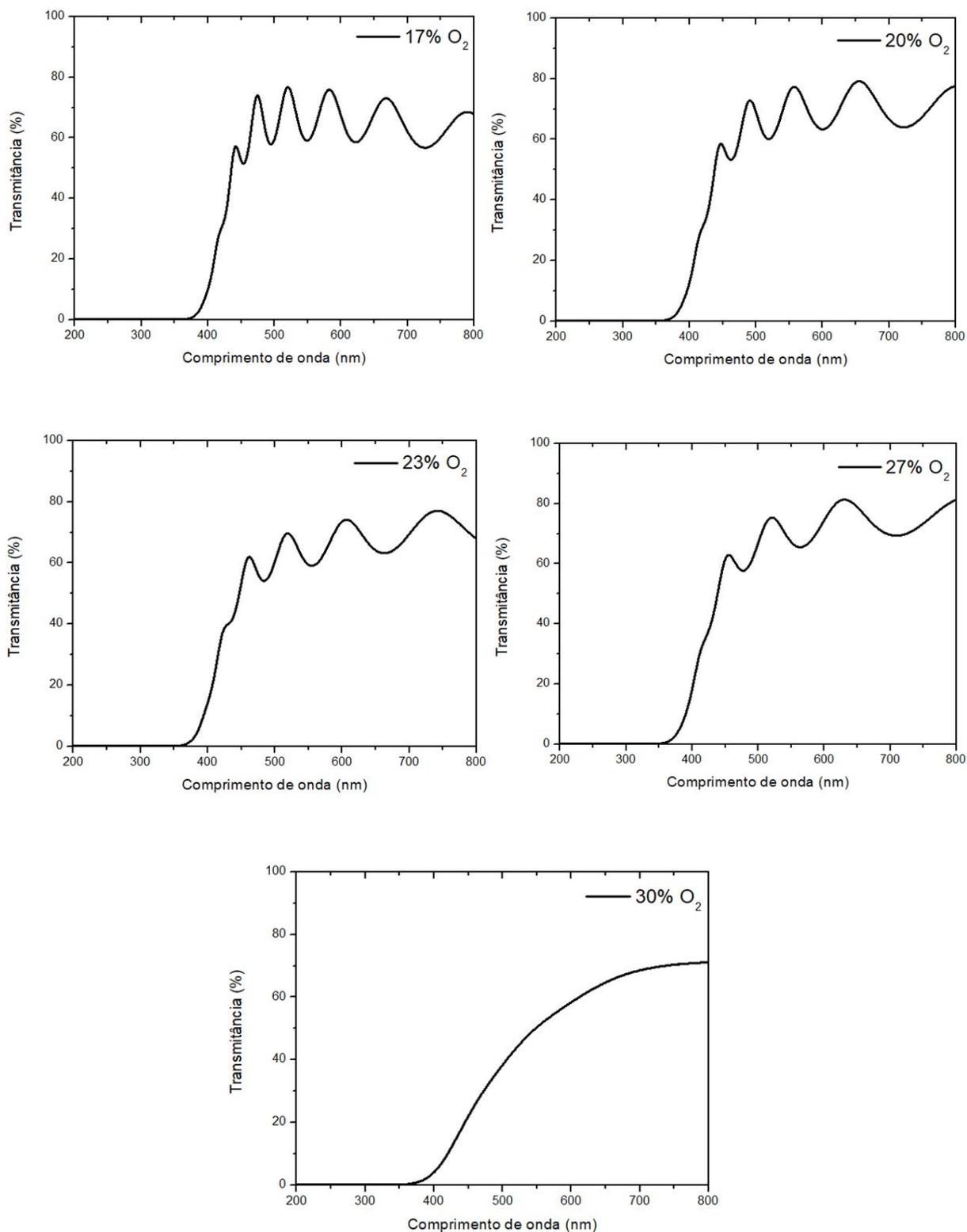


Figura 4.11 – Espectros de transmitância dos filmes de MoO₃ depositados a 165 W, 200 °C e com diferentes percentuais de O₂.

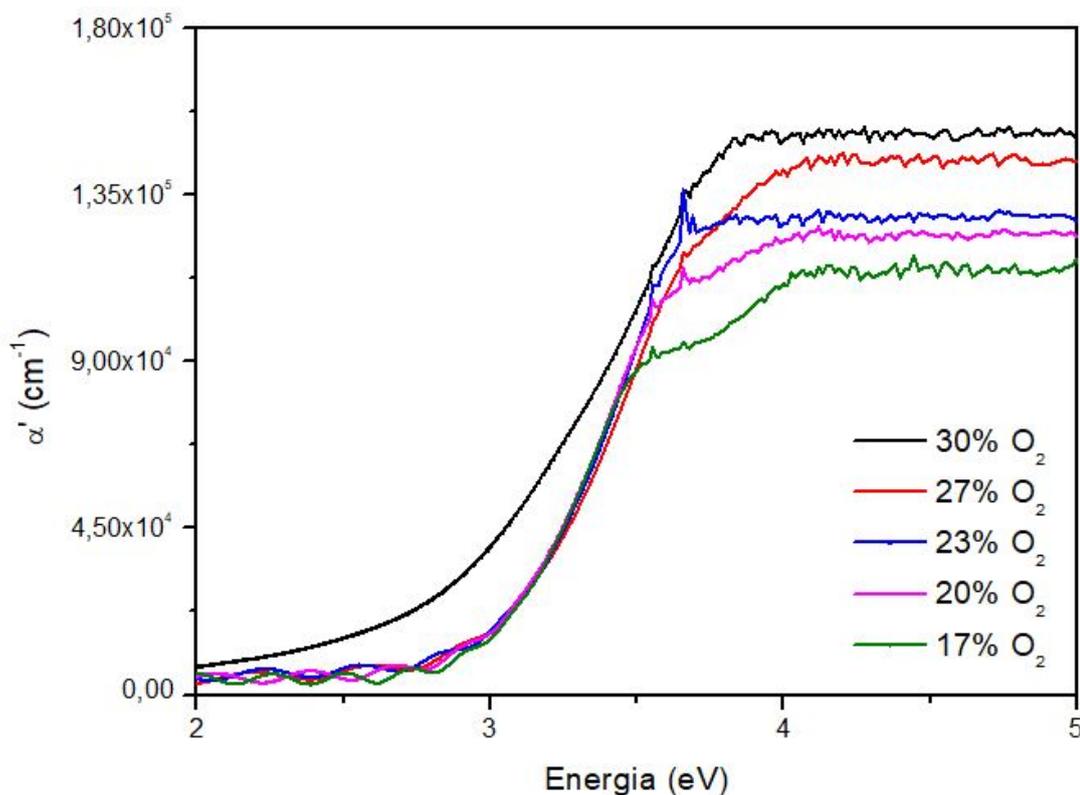


Figura 4.12 – Coeficiente de absorção dos filmes de MoO_3 depositados a 165 W, 200 °C e com diferentes percentuais de O_2 .

Tabela 4.2 – Índice de refração, banda proibida e espessura dos filmes de MoO_3 depositados a 165 W, 200 °C e com diferentes percentuais de O_2

Percentual de O_2	Banda proibida (eV)	Índice de refração (η)	Espessura calculada (nm)	Espessura medida (nm)
17	$2,73 \pm 0,02$	$2,27 \pm 0,03$	935 ± 15	-
20	$2,73 \pm 0,02$	$2,17 \pm 0,03$	785 ± 10	790 ± 15
23	$2,74 \pm 0,02$	$2,16 \pm 0,04$	755 ± 15	780 ± 25
27	$2,72 \pm 0,02$	$2,02 \pm 0,03$	635 ± 10	685 ± 20
30	$2,35 \pm 0,02$	-	640 ± 20	639 ± 20

4.4 REDUÇÃO DA ESPESSURA PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS

Com base nos resultados anteriores, conclui-se que os filmes produzidos com 30% de O_2 são mais cristalinos, com grãos maiores do que os depositados com menores percentuais de O_2 . Sendo assim, optou-se por adotar esses parâmetros de deposição para obter filmes de MoO_3 com espessura reduzida, utilizada na maioria dos dispositivos optoeletrônicos. Em células solares orgânicas invertidas, por exemplo, essa espessura é em torno de 10 nm

(ZHANG et al., 2010), enquanto nos OLEDs é de 15 nm, aproximadamente (LIU et al., 2017).

A Figura 4.13 mostra os espectros de transmitância dos filmes de MoO_3 com diferentes espessuras. Nota-se que a transmitância das amostras com 10 nm de espessura na região visível foi igual a do vidro soda-lime, o que sugere que esses filmes podem não ser contínuos. Os filmes com 50 nm e 100 nm de espessura possuem absorção mais abrupta, enquanto que os filmes com 640 nm possuem absorção bem gradual, tal como discutido no item 4.2. Portanto, pode-se concluir que as amostras com 50 nm e 100 nm de espessura possuem menos defeitos do que as de 640 nm. O aumento da espessura favoreceu a inserção de defeitos no filme. Os filmes com 640 nm não são aplicáveis como camada transportadora em dispositivos, já que nessas dimensões há prejuízo no transporte de buracos (MEYER et al., 2012). Os valores calculados de banda proibida dos filmes com 50 nm e 100 nm foram 3,51 eV e 3,28 eV, respectivamente, valor característico da fase α do MoO_3 (KODAN et al., 2018).

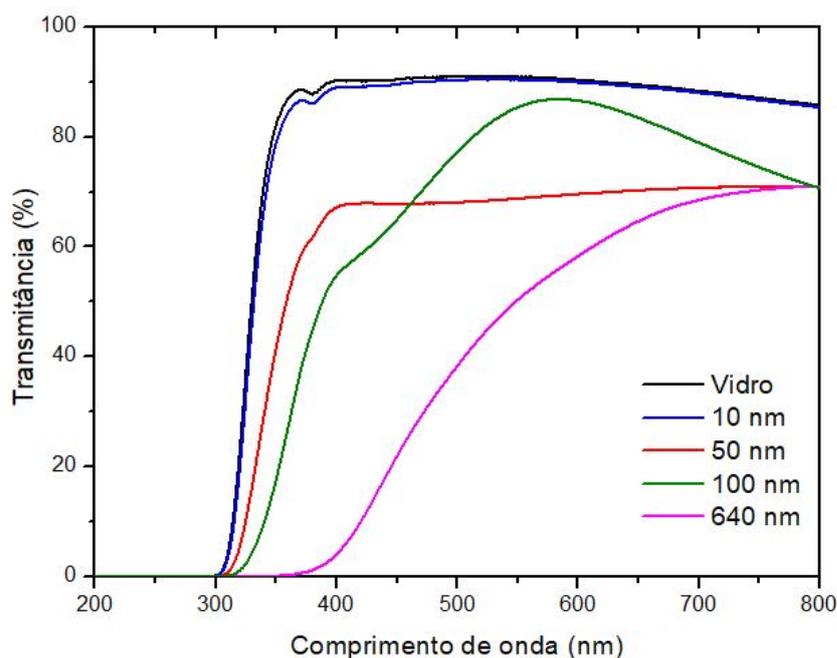


Figura 4.13 – Espectros de transmitância dos filmes de MoO_3 com diferentes espessuras, depositados a 165 W, 200 °C e com 30% de O_2 .

5 CONCLUSÕES

a) A temperatura do substrato e o percentual de oxigênio influenciaram a cristalização dos filmes.

b) Filmes depositados em temperaturas abaixo de 200 °C eram amorfos ou nanocristalinos, independentemente da potência usada. Filmes cristalinos foram obtidos em temperaturas acima de 250 °C, com o aparecimento da fase β -MoO₃. A transição da fase β -MoO₃ para a fase α -MoO₃ teve início na temperatura de 300 °C, com a quantidade dessa fase aumentando com a temperatura. Porém, a transformação não foi completa e a 400 °C as duas fases, α -MoO₃ e β -MoO₃, estavam presentes.

c) Filmes depositados a 200 °C com percentuais de oxigênio inferiores a 23% eram amorfos. O aumento da quantidade de oxigênio favoreceu a formação da fase α -MoO₃ e de óxidos subestequiométricos.

d) A temperatura do substrato pode ser usada como parâmetro para controlar o valor da banda proibida dos filmes. Os filmes depositados a 400 °C apresentaram banda proibida em torno de 3,1 eV e uma morfologia de grãos equiaxiais, propriedades que são adequadas para aplicações em que a temperatura não seja um fator limitante.

e) Filmes depositados a 200 °C, com potência de 165 W, percentual de O₂ de 30% e espessura de 50 e 100 nm apresentaram banda proibida entre 3,2 eV e 3,5 eV, os quais podem ser aplicados em diversos dispositivos optoeletrônicos.

REFERÊNCIAS

- AL-BARADI, A. M.; EL-NAHASS, M.; HASSANIEN, A.; ATTA, A.; ALQAHTANI, M. S.; ALDAWSARI, A. O. Influence of rf sputtering power on structural and optical properties of Nb_2O_5 thin films. *Optik*, Elsevier, v. 168, p. 853–863, 2018.
- BADR, A. M. Major role of intrinsic defects in optical and electrical properties adopting a highly defect-controlled photoconductivity in spin-coated $\alpha\text{-MoO}_3$ thin films gained after uv illumination. *Physica Scripta*, IOP Publishing, v. 96, n. 1, p. 015810, 2020.
- BALAJI, M.; CHANDRASEKARAN, J.; RAJA, M. Role of substrate temperature on MoO_3 thin films by the jns pyrolysis technique for p–n junction diode application. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Elsevier, v. 43, p. 104–113, 2016.
- BORAH, D. J.; MOSTAKO, A.; SAIKIA, P.; DUTTA, P. 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*, Elsevier, v. 93, p. 111–122, 2019.
- BORTOTI, A. A.; GAVANSKI, A. de F.; VELAZQUEZ, Y. R.; GALLI, A.; CASTRO, E. G. de. Facile and low cost oxidative conversion of MoS_2 in $\alpha\text{-MoO}_3$: Synthesis, characterization and application. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 252, p. 111–118, 2017.
- CARCIA, P.; MCCARRON, E. Synthesis and properties of thin film polymorphs of molybdenum trioxide. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 155, n. 1, p. 53–63, 1987.
- CASTRO, I. A. de; DATTA, R. S.; OU, J. Z.; CASTELLANOS-GOMEZ, A.; SRIRAM, S.; DAENEKE, T.; KALANTAR-ZADEH, K. Molybdenum oxides – from fundamentals to functionality. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 29, n. 40, p. 1701619, 2017.
- CATTIN, L.; DAHOU, F.; LARE, Y.; MORSLI, M.; TRICOT, R.; HOUARI, S.; MOKRANI, A.; JONDO, K.; KHELIL, A.; NAPO, K. et al. MoO_3 surface passivation of the transparent anode in organic solar cells using ultrathin films. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 105, n. 3, p. 034507, 2009.
- CHATURVEDI, N.; SWAMI, S. K.; DUTTA, V. Electric field assisted spray deposited MoO_3 thin films as a hole transport layer for organic solar cells. *Solar Energy*, Elsevier, v. 137, p. 379–384, 2016.
- CHENG, F.; FANG, G.; FAN, X.; HUANG, H.; ZHENG, Q.; QIN, P.; LEI, H.; LI, Y. Enhancing the performance of p3ht: Icba based polymer solar cells using lif as electron collecting buffer layer and uv–ozone treated MoO_3 as hole collecting buffer layer. *Solar energy materials and solar cells*, Elsevier, v. 110, p. 63–68, 2013.
- DUAN, F.; LIN, Y.; PAN, J.; WANG, Y.; YAO, J.; LI, Y. Influence of oxygen on the glass formation of Mo–O binary alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 500, p. 210–216, 2018.
- DWIVEDI, C.; MOHAMMAD, T.; BHARTI, V.; PATRA, A.; PATHAK, S.; DUTTA, V. Cosp approach for the synthesis of blue MoO_3 nanoparticles for application as hole transport layer (htl) in organic solar cells. *Solar Energy*, Elsevier, v. 162, p. 78–83, 2018.

FAHRENBRUCH, A.; BUBE, R. *Fundamentals of solar cells: photovoltaic solar energy conversion*. [S.l.]: Elsevier, 2012.

FAN, X.; FANG, G.; QIN, P.; SUN, N.; LIU, N.; ZHENG, Q.; CHENG, F.; YUAN, L.; ZHAO, X. Deposition temperature effect of rf magnetron sputtered molybdenum oxide films on the power conversion efficiency of bulk-heterojunction solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 44, n. 4, p. 045101, 2011.

FARZI-KAHKESH, S.; FATTAH, A.; RAHMANI, M. B. Synthesis and optimum temperature determination of highly sensitive moo_3 -based heterojunction schottky sensor for hydrogen detection. *Microelectronic Engineering*, Elsevier, v. 235, p. 111453, 2021.

GUPTA, S. K.; BANERJEE, S.; SINGH, A.; PALI, L. S.; GARG, A. Modeling of degradation in normal and inverted osc devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 191, p. 329–338, 2019.

HUSEYNOVA, G.; KIM, Y. H.; LEE, J.-H.; LEE, J. Emission characteristics of transparent organic light-emitting diodes with molybdenum oxide capping layers. *Synthetic Metals*, Elsevier, v. 262, p. 116335, 2020.

JULIEN, C.; KHELFA, A.; HUSSAIN, O.; NAZRI, G. Synthesis and characterization of flash-evaporated moo_3 thin films. *Journal of Crystal Growth*, Elsevier, v. 156, n. 3, p. 235–244, 1995.

KAPLAN, N.; KÖÇKAR, H.; KARPUZ, A.; KURU, H.; UCKUN, M. Ternary ferritic martensitic thin films sputtered on a flexible substrate from a single aisi 304 austenitic stainless steel source: Effect of deposition rate on structural and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 476, p. 597–603, 2019.

KIHLBORG, L. et al. Studies on molybdenum oxides. *Acta Chem. Scand*, v. 13, n. 954, p. e962, 1959.

KIRAN, M. R.; ULLA, H.; SATYANARAYAN, M.; UMESH, G. et al. Investigation of charge transport in vanadyl-phthalocyanine with molybdenum trioxide as a buffer layer: Impedance spectroscopic analysis. *Synthetic Metals*, Elsevier, v. 210, p. 208–213, 2015.

KODAN, N.; SINGH, A. P.; VANDICHEL, M.; WICKMAN, B.; MEHTA, B. Favourable band edge alignment and increased visible light absorption in $\beta\text{-moo}_3/\alpha\text{-moo}_3$ oxide heterojunction for enhanced photoelectrochemical performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier, v. 43, n. 33, p. 15773–15783, 2018.

KOIKE, K.; WADA, R.; YAGI, S.; HARADA, Y.; SASA, S.; YANO, M. Characteristics of moo_3 films grown by molecular beam epitaxy. *Japanese journal of applied physics*, IOP Publishing, v. 53, n. 5S1, p. 05FJ02, 2014.

LIU, Y.; WU, X.; XIAO, Z.; GAO, J.; ZHANG, J.; RUI, H.; LIN, X.; ZHANG, N.; HUA, Y.; YIN, S. Highly efficient tandem oled based on c60/rubrene: Moo_3 as charge generation layer and lif/al as electron injection layer. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 413, p. 302–307, 2017.

MANIFACIER, J.; GASLOT, J.; FILLARD, J. A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, IOP Publishing, v. 9, n. 11, p. 1002, 1976.

MARTÍNEZ, H.; TORRES, J.; CARREÑO, L. L.; RODRÍGUEZ-GARCÍA, M. Effect of the substrate temperature on the physical properties of molybdenum tri-oxide thin films obtained through the spray pyrolysis technique. *Materials Characterization*, Elsevier, v. 75, p. 184–193, 2013.

MEHMOOD, H.; BEKTAŞ, G.; YILDIZ, İ.; TAUQEER, T.; NASSER, H.; TURAN, R. Electrical, optical and surface characterization of reactive rf magnetron sputtered molybdenum oxide films for solar cell applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Elsevier, v. 101, p. 46–56, 2019.

MELO, O. D.; GONZÁLEZ, Y.; CLIMENT-FONT, A.; GALÁN, P.; RUEDIGER, A.; SÁNCHEZ, M.; CALVO-MOLA, C.; SANTANA, G.; TORRES-COSTA, V. Optical and electrical properties of MoO_2 and MoO_3 thin films prepared from the chemically driven isothermal close space vapor transport technique. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 31, n. 29, p. 295703, 2019.

MENG, L.; YAMADA, A. Low-resistance orthorhombic MoO_{3-x} thin film derived by two-step annealing. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 665, p. 179–183, 2018.

MEYER, J.; HAMWI, S.; KRÖGER, M.; KOWALSKY, W.; RIEDL, T.; KAHN, A. Transition metal oxides for organic electronics: energetics, device physics and applications. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 24, n. 40, p. 5408–5427, 2012.

MORALES-LUNA, M.; TOMÁS, S.; ARVIZU, M.; PÉREZ-GONZÁLEZ, M.; CAMPOS-GONZALEZ, E. The evolution of the Mo^{5+} oxidation state in the thermochromic effect of MoO_3 thin films deposited by rf magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 722, p. 938–945, 2017.

MURPHY, N. R.; SUN, L.; GRANT, J. T.; JONES, J. G.; JAKUBIAK, R. Molybdenum oxides deposited by modulated pulse power magnetron sputtering: Stoichiometry as a function of process parameters. *Journal of Electronic Materials*, Springer, v. 44, n. 10, p. 3677–3686, 2015.

NAVAS, I.; VINODKUMAR, R.; LETHY, K.; DETTY, A.; GANESAN, V.; SATHE, V.; PILLAI, V. M. Growth and characterization of molybdenum oxide nanorods by rf magnetron sputtering and subsequent annealing. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 42, n. 17, p. 175305, 2009.

NIRUPAMA, V.; GUNASEKHAR, K.; SREEDHAR, B.; UTHANNA, S. Effect of oxygen partial pressure on the structural and optical properties of dc reactive magnetron sputtered molybdenum oxide films. *Current Applied Physics*, Elsevier, v. 10, n. 1, p. 272–278, 2010.

PACHLHOFER, J. M.; MARTIN-LUENGO, A. T.; FRANZ, R.; FRANZKE, E.; KOESTENBAUER, H.; WINKLER, J.; BONANNI, A.; MITTERER, C. Industrial-scale sputter deposition of molybdenum oxide thin films: Microstructure evolution and properties. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, American Vacuum Society, v. 35, n. 2, p. 021504, 2017.

PANKOVE, J. Optical processes on semiconductors dover publication. *Inc. New york*, 1971.

PÉREZ-GONZÁLEZ, M.; MORALES-LUNA, M.; SANTOYO-SALAZAR, J.; CROTTELEDESMA, H.; GARCÍA-TINOCO, P.; TOMÁS, S. Improved adsorption and photocatalytic removal of methylene blue by moo_3 thin films: Role of the sputtering power, film thickness, and sputtering working pressure. *Catalysis Today*, Elsevier, 2019.

PONCE-MOSSO, M.; PÉREZ-GONZÁLEZ, M.; GARCÍA-TINOCO, P.; CROTTELEDESMA, H.; MORALES-LUNA, M.; TOMÁS, S. Enhanced photocatalytic activity of amorphous moo_3 thin films deposited by rf reactive magnetron sputtering. *Catalysis Today*, Elsevier, 2018.

PORTEMER, F.; SUNDBERG, M.; KIHNBORG, L.; FIGLARZ, M. Homologues of mo_4o_{11} (mon) in the mo-wo system prepared by soft chemistry. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 103, n. 2, p. 403–414, 1993.

QU, Q.; ZHANG, W.-B.; HUANG, K.; CHEN, H.-M. Electronic structure, optical properties and band edges of layered moo_3 : A first-principles investigation. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 130, p. 242–248, 2017.

RAMANA, C.; ATUCHIN, V.; POKROVSKY, L.; BECKER, U.; JULIEN, C. Structure and chemical properties of molybdenum oxide thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, American Vacuum Society, v. 25, n. 4, p. 1166–1171, 2007.

SCARMINIO, J.; LOURENCO, A.; GORENSTEIN, A. Electrochromism and photochromism in amorphous molybdenum oxide films. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 302, n. 1-2, p. 66–70, 1997.

SHAAT, M. On performance of nano-resonators produced by magnetron sputtering deposition. *arXiv preprint arXiv:1801.06529*, 2017.

SHI, L.; CUI, Y.; GAO, Y.; WANG, W.; ZHANG, Y.; ZHU, F.; HAO, Y. High performance ultrathin moo_3/ag transparent electrode and its application in semitransparent organic solar cells. *Nanomaterials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 8, n. 7, p. 473, 2018.

SIMCHI, H.; MCCANDLESS, B.; MENG, T.; BOYLE, J.; SHAFARMAN, W. Characterization of reactively sputtered molybdenum oxide films for solar cell application. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 114, n. 1, p. 013503, 2013.

SIVAKUMAR, R.; GOPALAKRISHNAN, R.; JAYACHANDRAN, M.; SANJEEVIRAJA, C. Characterization on electron beam evaporated $\alpha\text{-moo}_3$ thin films by the influence of substrate temperature. *Current Applied Physics*, Elsevier, v. 7, n. 1, p. 51–59, 2007.

SONG, J.; LI, Y.; ZHU, X.; ZHAO, S.; HU, Y.; HU, G. Preparation and optical properties of hexagonal and orthorhombic molybdenum trioxide thin films. *Materials Letters*, Elsevier, v. 95, p. 190–192, 2013.

TOKITO, S.; NODA, K.; TAGA, Y. Metal oxides as a hole-injecting layer for an organic electroluminescent device. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 29, n. 11, p. 2750, 1996.

UTHANNA, S.; NIRUPAMA, V.; PIERSON, J. Substrate temperature influenced structural, electrical and optical properties of dc magnetron sputtered moo_3 films. *Applied surface science*, Elsevier, v. 256, n. 10, p. 3133–3137, 2010.

- YAO, D. D.; OU, J. Z.; LATHAM, K.; ZHUIYKOV, S.; O'MULLANE, A. P.; KALANTAR-ZADEH, K. Electrodeposited α - and β -phase moo_3 films and investigation of their gasochromic properties. *Crystal growth & design*, ACS Publications, v. 12, n. 4, p. 1865–1870, 2012.
- YÜZÜAK, G. D.; COŞKUN, Ö. D. The effect of annealing on the structural, electrical, optical and electrochromic properties of indium-tin-oxide films deposited by rf magnetron sputtering technique. *Optik*, Elsevier, v. 142, p. 320–326, 2017.
- ZHANG, F.; ZHAO, D.; ZHUO, Z.; WANG, H.; XU, Z.; WANG, Y. Inverted small molecule organic solar cells with ca modified ito as cathode and moo_3 modified ag as anode. *Solar energy materials and solar cells*, Elsevier, v. 94, n. 12, p. 2416–2421, 2010.
- ZHANG, W.; LAN, W.; LEE, M. H.; SINGH, J.; ZHU, F. A versatile solution-processed moo_3/au nanoparticles/ moo_3 hole contact for high performing pedot: Pss-free organic solar cells. *Organic Electronics*, Elsevier, v. 52, p. 1–6, 2018.
- ZHU, B.; ZHU, S.; WANG, J.; WU, J.; ZENG, D.; XIE, C. Thickness effect on structure and properties of zao thin films by rf magnetron sputtering at different substrate temperatures. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 43, n. 9, p. 1738–1745, 2011.

ANEXO A – I

Tabela A.1 - Resumo das propriedades dos filmes de MoO₃ produzidos.

Percentual de O ₂ (%)	Potência de trabalho (W)	Temperatura de substrato (°C)	Espessura (nm)	Fases presentes	Morfologia	Transmitância (%)	Índice de refração	Banda proibida (eV)	
17 20	165	200	-	MoO _{2,80} + Amorfo	Acicular	70	2,27	2,73	
			790				2,17		
23	125	200	500	MoO _{2,80} + Amorfo + β	Esférica	75	-	2,77	
			500	MoO _{2,80} + Amorfo	-	70	-	2,73	
			780		Acicular	70	2,16	2,73	
	165	200	250	MoO _{2,80} + Mo ₅ O ₁₄ + β	Esférica	70	-	2,82	
			300	MoO _{2,80} + β + α				2,77	
			350	Mo ₁₇ O ₄₇ + β + α				60	3,02
			400	Mo ₁₇ O ₄₇ + Mo ₄ O ₁₁ + β + α				70	3,07
205	200	500	MoO _{2,80} + Amorfo		75		2,82		
27 30	165	200	685	MoO _{2,80} + Amorfo		70	2,02	2,73	
639			-				2,35		