

# Produção e caracterização de filmes de $\text{MoO}_3$ para aplicação fotocatalítica na região visível do espectro solar

Paulo Victor Nogueira Costa <sup>\*a</sup>, Carlos Luiz Ferreira<sup>b</sup>, Roberto Ribeiro de Avillez<sup>c</sup>, Leila Rosa de Oliveira Cruz<sup>d</sup>

<sup>a</sup>nogueirapv@gmail.com, Instituto Militar de Engenharia

<sup>b</sup>cferreira@ime.eb.br, Instituto Militar de Engenharia

<sup>c</sup>avillez@puc-rio.br, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

<sup>d</sup>leilacruz@ime.eb.br, Instituto Militar de Engenharia

**RESUMO:** A produção de hidrogênio por fotólise da água é uma boa alternativa para substituir o uso de combustível fóssil e atender a demanda energética global. Esse trabalho teve por objetivo obter filmes de  $\text{MoO}_3$  com capacidade de realizar a fotólise da água sob luz visível. O efeito da fração de oxigênio na mistura gasosa ( $\text{O}_2/\text{Ar}+\text{O}_2$ ) sobre as fases formadas foi investigado. Os resultados de difração de raios x mostraram que os filmes depositados com 5% de  $\text{O}_2$  eram majoritariamente monoclinicos, enquanto que os filmes depositados com fração de oxigênio a partir de 20% eram majoritariamente ortorrômbicos. A análise de transmitância desses filmes mostrou um deslocamento no patamar de absorção fundamental, de 400 nm para 750 nm, com o decréscimo da fração de oxigênio, e um conseqüente decréscimo da banda proibida, de 3,20 eV para 1,51 eV, permitindo a absorção de luz na região visível do espectro solar. Além disso, as imagens de microscopia de força atômica mostraram que a rugosidade e a área superficial aumentaram com o decréscimo da fração de oxigênio. Esses resultados indicam que a fração de oxigênio na mistura gasosa pode ser usada como parâmetro controlador das propriedades óticas, microestruturais e de superfície do material.

**PALAVRAS-CHAVE:** trióxido de molibdênio, propriedades óticas, microestrutura, fotólise, pulverização catódica.

**ABSTRACT:** Hydrogen production from photocatalytic water splitting is a clean and renewable alternative to replace fossil fuels and meet the global demand for energy. Currently, the objective of this work is to obtain thin films of  $\text{MoO}_3$  for dissociating water under visible light. The effect of the oxygen fraction in the gas mixture ( $\text{O}_2/\text{Ar}+\text{O}_2$ ) on the crystalline phases was investigated. X-ray diffraction results showed that films with 5%  $\text{O}_2$  were mostly monoclinic, while films deposited with oxygen fractions above 20% were mostly orthorhombic. Transmittance analyzes showed a change in the fundamental absorption edge, from 400 nm to 750 nm, as the oxygen fraction decreased. The band gap decreased from 3.20 eV to 1.51 eV, favoring visible light absorption. Atomic force microscopy images showed that the roughness and surface area increased as the oxygen fraction decreased. These results indicate that the fraction of oxygen can be used as a control parameter for the microstructural, optical and surface properties of the material.

**KEYWORDS:** molybdenum trioxide, optical properties, microstructure, photolysis, sputtering.

## 1. Introdução

Um dos maiores desafios tecnológicos no futuro próximo é atender à demanda energética, pois com o aumento contínuo da população global há um aumento no consumo de energia. Esse aumento de consumo atrelado a fontes de energia de combustíveis fósseis aceleraram o aquecimento global. Uma alternativa renovável e limpa para substituir os combustíveis fósseis é o hidrogênio, visto que ele pode ser produzido a partir da separação da água utilizando-se uma energia também renovável, como a solar [1].

A fotocatalise da água para a produção de hidrogênio pode ocorrer a partir do uso de semicondutores. Vários semicondutores como o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ), sulfeto de cádmio ( $\text{CdS}$ ), entre outros, já foram testados como fotocatalisadores, sendo que, até o momento, o mais aceito é o  $\text{TiO}_2$ , por ser um material de baixo custo, atóxico e estável em água.

Entretanto, devido ao alto valor de banda proibida (3,2 eV), esse material absorve na região ultravioleta do espectro luminoso, não sendo possível, portanto,

aproveitá-lo para separação da água na região visível do espectro. Além disso, a taxa de recombinação dos pares elétron/buraco é muito elevada nesse material, o que limita sua aplicação como fotocatalisador [2].

Segundo a literatura, os óxidos semicondutores de metais de transição, como os óxidos de molibdênio ( $\text{Mo}_x\text{O}_y$ ), têm se mostrado promissores em diferentes aplicações, tais como: sensores de gás, catálise, baterias de lítio, diodos orgânicos emissores de luz, células solares orgânicas e dispositivos eletrocromáticos [3, 4]. Essa diversidade de aplicações é possível devido à possibilidade de variação da estequiometria, às propriedades óticas e elétricas e à elevada estabilidade em meio aquoso [5].

O  $\text{MoO}_3$  pode ser fabricado como um semicondutor tipo-n ou isolante e apresenta polimorfismo, podendo ser ortorrômbico ( $\alpha\text{-MoO}_3$ ), monoclinico ( $\beta\text{-MoO}_3$ ) ou hexagonal ( $\text{h-MoO}_3$ ). Além disso, o óxido também pode apresentar sub-estequiometrias com diferentes estados de oxidação do Mo e estruturas cristalinas [6, 7], como:  $\text{MoO}_2$  (tetragonal, monoclinico e hexagonal),  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  (monoclinico e ortorrômbico),  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  (tetragonal),  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$  (monoclinico) e  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$  (monoclinico e triclinico).

Devido aos diferentes estados de oxidação do molibdênio, o  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  possui uma ampla faixa de valores de banda proibida que varia entre 0,92 e 3,2 eV. Assim, o  $\text{MoO}_2$  apresenta uma banda proibida de 0,92 eV [8], enquanto que o  $\text{MoO}_3$  tem uma banda que varia entre 2,8 e 3,2 eV [3, 4, 9], o que lhe confere alta transmitância no espectro visível.

A deficiência em oxigênio pode ser causada pelos defeitos no material, como vacâncias, discordâncias, falhas de empilhamento e contornos de grão, que afetam a ligação local do oxigênio [3, 4]. Além disso, a deficiência de oxigênio também controla as propriedades elétricas do óxido.

Filmes finos de óxidos de molibdênio podem ser preparados por diversas técnicas, como: evaporação térmica, pulverização catódica, deposição por laser pulsado, entre outras [4, 10, 11]. A técnica de pulverização catódica permite a produção de filmes em baixas temperaturas e o controle da concentração de oxigênio no filme fino, variando-se os parâmetros de deposição [12].

As fases cristalinas dos filmes de óxidos de molibdênio depositados por pulverização catódica dependem dos parâmetros de deposição, incluindo a composição da mistura gasosa ( $\text{Ar}+\text{O}_2$ ), no caso de a deposição ser reativa.

O controle das fases presentes nos filmes de  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  é importante para a aplicação como semicondutor fotocatalítico. Um semicondutor para ser empregado na fotólise da água precisa ter a energia do orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO) maior do que o potencial de redução da água e a energia do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) menor do que o potencial de oxidação.

Entretanto, nem todos os semicondutores, especificamente os materiais com resposta na região da luz visível, atendem a esse requisito, ou seja, não possuem a banda proibida e o HOMO e o LUMO necessários para a dissociação das moléculas de água. Por esta razão, um sistema fotocatalítico baseado na fotossíntese conhecido como esquema Z tem atraído atenção considerável. Este esquema consiste na combinação de dois semicondutores, um que absorverá a luz na região visível do espectro solar e outro que atenderá ao requisito para a dissociação das moléculas de água [13-15].

Dessa forma, a proposta desse trabalho é otimizar o processamento de filmes finos de  $\text{MoO}_3$  obtidos por pulverização catódica reativa, de forma a obter as fases adequadas para fotocatalise da água na região do visível. O efeito da composição da mistura gasosa ( $\text{Ar}+\text{O}_2$ ) nas fases formadas e, conseqüentemente, nas propriedades óticas, microestruturais e morfológicas dos filmes será analisado.

## 2. Materiais e métodos

Os filmes de  $\text{MoO}_3$  foram depositados sobre substratos de vidro soda lime pela técnica de pulverização catódica reativa com radiofrequência (RF) e magnetos, em um equipamento projetado no Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia. Um alvo de molibdênio com 3" de diâmetro, da AJA International, foi utilizado. A temperatura do substrato

e a pressão de deposição foram mantidas em 350 °C e  $5 \times 10^{-3}$  Torr, respectivamente. A fração de oxigênio na mistura gasosa ( $O_2/Ar+O_2$ ) variou entre 5 e 70%.

Essa razão foi controlada pelos fluxos de oxigênio e de argônio. A potência de trabalho foi de 165 W, exceto na amostra depositada com 5%, em que foi de 125 W, pois verificou-se que em potências maiores o material depositado era molibdênio metálico. Esses valores foram adotados em função de resultados obtidos em estudos prévios [16]. A espessura dos filmes foi mantida em torno de 500 nm.

A caracterização microestrutural foi realizada em um difratômetro de raios x, modelo D8 Discover da Bruker, com fonte de cobre, tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, com a geometria Bragg-Brentano. A caracterização superficial foi realizada em um microscópio de força atômica modelo N-TEGRA Spectra da MT-MDT e a caracterização óptica foi realizada em um espectrofotômetro, modelo Cary 5000 da Varian, na faixa de 200 – 800 nm.

### 3. Resultados e discussões

Os espectros de transmitância dos filmes de  $MoO_3$  depositados em diferentes frações de oxigênio na mistura gasosa, podem ser observados na **figura 1**. Observa-se que os filmes crescidos com quantidades maiores de  $O_2$  apresentam um patamar de absorção fundamental entre 400 e 500 nm e, portanto, não absorvem a maior parte do espectro visível. Já os filmes depositados com a menor fração de  $O_2$  (5%) apresentam patamar de absorção fundamental próximo de 750 nm, o que permite que eles absorvam grande parte da luz visível.

A mudança da região de absorção em função da quantidade de oxigênio na mistura gasosa está relacionada com a estrutura cristalina dos filmes e sugere que os filmes depositados com frações de  $O_2$  acima de 5% sejam formados pela fase ortorrômbica  $\alpha-MoO_3$ . Essa hipótese é sustentada pelos dados da literatura [16,17] que mostram que, para filmes depositados por pulverização catódica reativa acima de 350 °C e com frações de  $O_2$  acima de 10%, a fase ortorrômbica  $\alpha-MoO_3$  é preferencialmente formada, apresentando um patamar de absorção em torno de 400 nm.

A banda proibida dos filmes foi determinada a partir de um gráfico de Tauc, considerando transição indireta [16]. Os valores da banda proibida variaram entre 1,5 eV e 3,2 eV, tal como mostrados na **tabela 1**, estando dentro da faixa relatada na literatura para as fases cristalinas  $\alpha-MoO_3$  (por ex., 3,3 eV [19]) e para a mistura de óxidos sub-estequiométricos  $MoO_{3-x}$  e o  $MoO_2$  (por ex., 1,5 eV [3,4,18]).

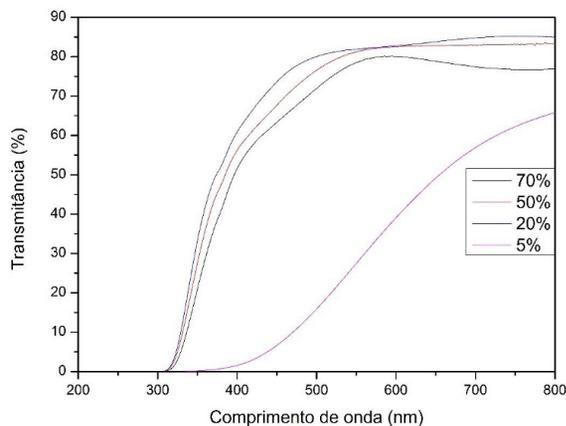
Verifica-se um aumento considerável da banda proibida dos filmes depositados com maiores frações de  $O_2$  em relação àquele depositado com 5% de  $O_2$ . Esse comportamento, já identificado na **figura 1**, está relacionado com a formação da fase ortorrômbica  $\alpha-MoO_3$  em frações maiores de oxigênio. Além da temperatura de crescimento, a formação das fases,  $\alpha-MoO_3$  ou  $\beta-MoO_3$ , também depende da fração de oxigênio presente no processo de crescimento do  $MoO_3$  [19].

A fase  $\beta-MoO_3$  tem maior capacidade de estabilizar defeitos de oxigênio e, por isso, seria preferencialmente formada em processos com pequenas frações de oxigênio. A fase  $\alpha-MoO_3$  é preferencialmente formada em frações maiores de oxigênio, porque uma pressão de oxigênio mais alta aumentará a probabilidade de “curar” os defeitos de oxigênio da fase  $\beta$  e, conseqüentemente, aumentará a probabilidade de formação da fase  $\alpha$ . Além disso, é esperado que os filmes depositados em frações maiores de oxigênio tenham composição mais próxima da estequiométrica.

A variação da banda proibida também pode ser atribuída à variação da concentração das vacâncias de oxigênio [3]. Essas vacâncias são criadas durante a deposição dos filmes de  $MoO_3$ , que criam estados de defeito e estreitam a banda proibida [3]. Esses defeitos são responsáveis pela formação de estados localizados. Quando a atmosfera é rica em oxigênio, essas vacâncias desaparecem e há um claro desvio da banda proibida para regiões de maiores energias.

Portanto, nota-se a capacidade de obter um deslocamento no patamar de absorção fundamental, da região do ultravioleta para região do visível, variando-se a fração de oxigênio, possibilitando a produção da junção “esquema Z” com um filme que absorverá no visível e outro, com a maior banda proibida, que realizará a quebra da água [20, 21].

**Fig. 1** – Transmitância de filmes de MoO<sub>3</sub> depositados por pulverização catódica com diferentes frações de oxigênio na mistura gasosa



**Tab. 1** – Banda proibida dos filmes de MoO<sub>3</sub> depositados por pulverização catódica com diferentes frações de oxigênio na mistura gasosa.

PRESSÃO DE O <sub>2</sub>	Eg (eV)
5%	1,51
20%	3,20
50%	2,96
70%	2,96

O efeito da fração de oxigênio nas fases formadas nos filmes depositados pode ser verificado nos difratogramas de raios x da **figura 2**. Os difratogramas mostram que independentemente da fração de oxigênio todos os filmes são cristalinos.

O difratograma dos filmes de MoO<sub>3</sub> fabricados com 5% de O<sub>2</sub> mostra filmes majoritariamente a fase monoclinica  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>, com a presença de pequenas quantidades de óxidos sub-estequiométricos, enquanto que as amostras produzidas acima desse percentual de oxigênio são quase que exclusivamente formadas pela fase ortorrômbica  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>. As fichas utilizadas para identificação foram PDF 85-2405, para a fase  $\beta$ , e PDF 35-0609, para a fase  $\alpha$ . Observa-se que o aumento da fração de oxigênio favoreceu o crescimento da fase estável  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, tal como reportado na literatura [3, 4, 16, 19].

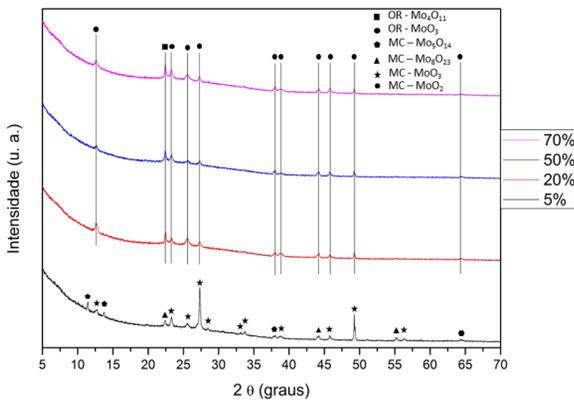
As pequenas quantidades de óxidos de molibdênio com fórmula Mo<sub>y</sub>O<sub>x</sub> foram identificadas com  $x/y \approx 2,80$ . Esses óxidos foram identificados pelo software EVA como sendo: Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, ortorrômbico, Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub>, monoclinico; Mo<sub>8</sub>O<sub>23</sub>, monoclinico. Assim, para filmes formados com 5% de oxigênio, constata-se a presença de óxidos de molibdênio sub-estequiométricos com a estrutura monoclinica, a mesma da fase estável  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>, enquanto que para frações de oxigênio a partir de 20%, observa-se, em uma quantidade muito pequena, a presença do óxido sub-estequiométrico Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> com a estrutura ortorrômbica, a mesma da fase estável  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>.

É reportado pela literatura que pequenas frações de oxigênio favorecem a formação de filmes sub-estequiométricos [3,20], o que era esperado para o filme depositado em 5%. Contudo, filmes depositados com 70% de O<sub>2</sub> ainda apresentaram uma pequena quantidade do óxido Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, ou seja, esse percentual de O<sub>2</sub> não foi suficiente para produção de óxido de molibdênio estequiométrico.

Portanto, a menor fração de oxigênio (5%) foi suficiente para produção de filmes majoritariamente monoclinicos, enquanto que frações maiores de oxigênio foram suficientes para produção de filmes quase que exclusivamente ortorrômicos.

Esses resultados mostram a possibilidade de se fabricar um uma junção semicondutora do tipo “esquema Z”,  $\beta$ -MoO<sub>3-x</sub>/ $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, bastando promover, durante a deposição dos filmes, a transição das fases na mesma temperatura e na mesma pressão de trabalho, apenas variando a fração de oxigênio durante a deposição.

Nesse esquema, o filme depositado com a menor fração de oxigênio absorveria a luz na região visível do espectro solar enquanto que o filme depositado com 20% de oxigênio, que apresentou a maior banda proibida, seria responsável pela reação de dissociação das moléculas de água. Uma análise de voltametria cíclica poderá informar a posição dos níveis de energia HOMO e LUMO de cada filme e assim confirmar se o filme depositado com a maior banda proibida tem o requisito necessário para a fotólise.



**Fig. 2** – Difratoograma de raios X de filmes MoO<sub>3</sub> depositados por pulverização catódica com diferentes frações de oxigênio na mistura gasosa

O efeito da fração de oxigênio na superfície dos filmes pode ser verificado nas imagens de microscopia de força atômica (MFA) da **figura 3**. As imagens mostram que há uma diminuição na rugosidade dos filmes com o aumento da fração de oxigênio, como pode ser verificado na **tabela 2**.

Pode-se atribuir este comportamento à potência de deposição. A imagem a) representa o filme depositado com 5% de oxigênio, o qual foi acrescido na menor potência (125 W), enquanto que as demais representam os filmes que foram depositados na maior potência (165W). Em pulverização catódica, a energia com a qual os átomos chegam ao substrato pode ser oriunda da potência de deposição e da temperatura de substrato. Então, para o filme depositado na menor potência, os átomos adsorvidos na superfície do substrato não tiveram energia suficiente para se organizarem de maneira ordenada, resultando em um crescimento desordenado e rugoso.

Por outro lado, os átomos adsorvidos oriundos de uma maior potência de deposição possuem energia suficiente para um crescimento ordenado, resultando em uma superfície suave. Outros autores relataram um crescimento similar em filmes de MoO<sub>3</sub> depositados com potência de 125 W, resultando em uma superfície rugosa, como mostrada na **figura 3.a)** [16].

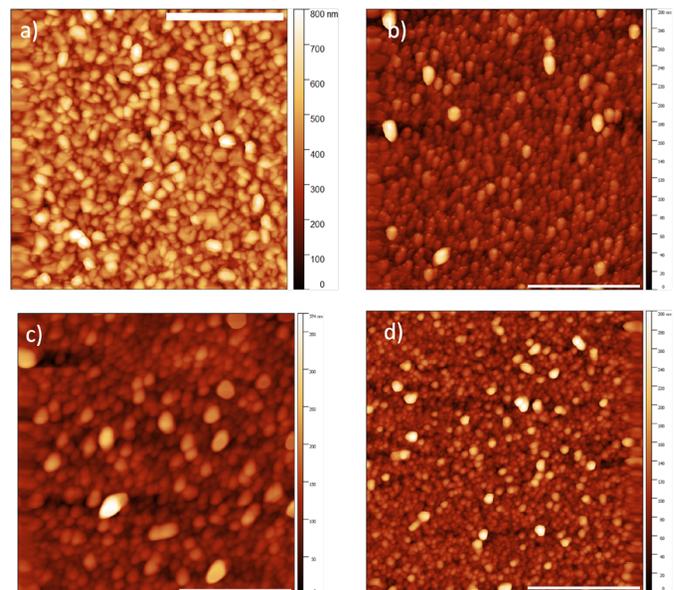
Os valores da rugosidade quadrática média variaram entre 106,9 nm e 28,6 nm, tal como mostrados na

**tabela 2**. O filme depositado com 5% apresentou a maior rugosidade, 106,9 nm, valor superior ao relatado na literatura para MoO<sub>3</sub> depositado por pulverização catódica [22, 23]. Assim, a baixa transmitância mostrada na **figura 1** pode ser atribuída à maior rugosidade do filme depositado com 5% de O<sub>2</sub>.

Apesar de esse filme ser utilizado somente para a absorção da luz visível, essa rugosidade elevada pode ser prejudicial para a produção da junção esquema Z, pois, pode adicionar pontos de recombinação dos portadores de carga na interface entre os dois filmes. Além disso, a rugosidade pode servir como um centro de espalhamento da luz, promovendo reflexão difusa e múltiplas reflexões na superfície [22].

Os filmes depositados a partir de 20% apresentaram uma rugosidade dentro da faixa relatada na literatura [22, 23] sendo que o aumento da fração de oxigênio não foi suficiente para elevar a rugosidade do filme que será responsável por realizar a quebra da água.

Também é interessante notar que os grãos dos filmes de MoO<sub>3</sub> depositados com 5% de O<sub>2</sub> cresceram com uma morfologia esférica, a qual favorece o aumento da área superficial [16].



**Fig. 3** – Imagem de AFM de filmes de MoO<sub>3</sub> depositados por pulverização catódica com diferentes frações de oxigênio na mistura gasosa: a) 5%; b) 20%; c) 50%; d) 70%

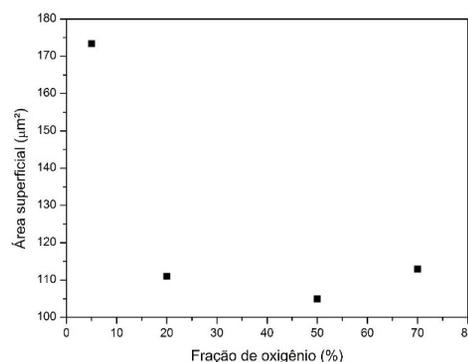
**Tab. 2** – Rugosidade quadrática média de filmes de  $\text{MoO}_3$  depositados por pulverização catódica com diferentes frações de oxigênio na mistura gasosa.

PRESSÃO DE $\text{O}_2$	Rugosidade quadrática média (nm)
5%	106,9
20%	28,6
50%	35,6
70%	33,6

A partir dos resultados de MFA foi possível determinar a área superficial dos filmes, mostrada na **figura 4**. Pode-se notar que o filme depositado com a menor fração de oxigênio possui a maior área de superfície, de acordo com os valores obtidos para a rugosidade quadrática média. Pode-se atribuir essa maior área de superfície à morfologia esférica dos grãos, como discutido anteriormente. O filme com 5% é o melhor em área de superfície, mas como não realizará a quebra da água, essa área pode ser prejudicial para a junção “esquema Z”. Por outro lado, os filmes depositados com 20% e 70% possuem uma área de superfície em torno de  $110 \mu\text{m}^2$ , indicando que filmes majoritariamente ortorrômicos possuem uma área de superfície menor.

A reação de dissociação da água é uma reação que ocorre na superfície do material e, por isso, uma das características que otimizam essa reação é a área superficial do semiconductor fotocatalítico. Devido a isso buscaram-se materiais que possuem grande área superficial, pois quanto maior a área superficial maior será a interação entre o semiconductor e a água [24, 25]. Os filmes depositados com 20% e 70%, que apresentaram a maior área superficial, dentre os ortorrômicos, serão investigados quanto aos níveis de energia HOMO e LUMO, bem como a eficiência fotocatalítica.

Os resultados apresentados mostram que os filmes depositados com 5% de  $\text{O}_2$  são promissores para absorver a luz solar, enquanto que os filmes depositados com 20% e 70% de  $\text{O}_2$  são promissores para separar a água. Análises adicionais, como voltametria cíclica e taxa reacional de fotocatalise, serão feitas para confirmar essa hipótese.



**Fig. 4** – Área superficial de filmes de  $\text{MoO}_3$  depositados por pulverização catódica com diferentes frações de oxigênio na mistura gasosa.

## 4. Conclusão

Filmes de  $\text{MoO}_3$  foram depositados por pulverização catódica reativa com RF em diferentes frações de oxigênio. Os filmes depositados com 5% de  $\text{O}_2$  são majoritariamente formados pela fase monoclinica  $\beta\text{-MoO}_3$  com banda proibida de 1,51 eV. A fase ortorrômica  $\alpha\text{-MoO}_3$  foi obtida para filmes depositados a partir de 20% de  $\text{O}_2$ , com banda proibida variando de 2,96 a 3,20 eV. Também foi verificado um aumento da rugosidade dos filmes e da área de superfície com o decréscimo da fração de oxigênio.

Os resultados mostraram que a fração de oxigênio pode ser usada como parâmetro de controle da estrutura cristalina dos filmes, da morfologia superficial e do patamar de absorção óptica. Com o intuito de fabricar uma heterojunção do tipo esquema Z, os filmes depositados com 5%, que são ideais para absorver a radiação visível, e os filmes depositados com 20% e 70% de  $\text{O}_2$ , que são promissores para separar a água, serão investigados quanto à eficiência fotocatalítica e à localização dos níveis de energia HOMO e LUMO.

## Agradecimentos

Esse trabalho foi financiado pela CAPES-PROEx. Os autores agradecem ao LDRX-PUC e ao LRPMN -PUC, pelas análises de DRX e AFM.

## Referências

- [1] JAFARI, T. et al. Photocatalytic Water Splitting-The Untamed Dream: A Review of Recent Advances. *Molecules*, v. 21, p. 900, 2016.
- [2] CHEN, Y. et al. Single-crystalline orthorhombic molybdenum oxide nanobelts: synthesis and photocatalytic properties. *Cryst Eng Comm*, v. 12, p. 3740-3747, 2010.
- [3] ARFAOUI, A. et al. Effect of annealing in a various oxygen atmosphere on structural, optical, electrical and gas sensing properties of  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  thin films. *Optical Materials*, v. 45, p. 109-120, 2015.
- [4] BORAH, D. J. et al. Effect of thickness and post deposition annealing temperature on the structural and optical properties of thermally evaporated molybdenum oxide films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 93, p. 111-122, 2019.
- [5] JULIEN, C. et al. Synthesis and characterization of flash-evaporated  $\text{MoO}_3$  thin Films. *Journal of Crystal Growth*, v. 156, p. 235-244, 1995.
- [6] DE MELO, O. et al. Optical and electrical properties of  $\text{MoO}_2$  and  $\text{MoO}_3$  thin films prepared from the chemically driven isothermal close space vapor transport technique. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 31, 2019.
- [7] RASMUSSEN, F. A., THYGESEN, K. S. Computational 2D Materials Database: Electronic Structure of Transition-Metal Dichalcogenides and Oxides. *J. Phys. Chem.*, v.119, p. 13169-13183, 2015.
- [8] NISHANTHIA, S. T., et al. New low temperature environmentally friendly process for the synthesis of tetragonal  $\text{MoO}_2$  and its field emission properties. *Applied Surface Science*, v. 467, p. 1148-1156, 2019.
- [9] SHAKIR, I. et al.  $\text{MoO}_3$ -MWCNT nanocomposite photocatalyst with control of light harvesting under visible light and natural sunlight irradiation. *J. Mater. Chem.*, v. 22, p. 20549, 2012.
- [10] DOMÍNGUEZ, A. et al. Molybdenum oxide 2D flakes: role of thickness and annealing treatment on the optoelectronic properties of the material. *J. Mater. Sci.*, v. 53, p. 6147-56, 2018.
- [11] INZANI, K. et al. Electronic properties of reduced molybdenum oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 19, p. 9232-45, 2017.
- [12] MEHMOOD, H. et al. Electrical, optical and surface characterization of reactive RF magnetron sputtered molybdenum oxide films for solar cell applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 101, p. 46-46, 2019.
- [13] GUO, Y. et al. A Z-scheme photocatalyst for enhanced photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution, constructed by growth of 2D plasmonic  $\text{MoO}_{3-x}$  nanoplates onto 2D  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanosheets. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 567, p. 213-223, 2020.
- [14] KHAN, A. et al. Facile Synthesis of a Z-Scheme  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{MoO}_3$  Heterojunction with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light Irradiation. *ACS Omega*, v. 5, p. 8188-8199, 2020.
- [15] MEI, F. et al. A Z-scheme  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CdSe}$ -diethylenetriamine heterojunction for enhancing photocatalytic hydrogen production activity under visible light. *Dalton Trans.*, v. 48, p. 1067, 2019.
- [16] GONÇALVES, H. P. et al. Caracterização óptica e microestrutura de filmes finos de  $\text{MoO}_3$  para aplicação em células solares orgânicas. *Revista Matéria*, v. 26, p. e13083, 2021.
- [17] CARCIA, P., McCARRON. Synthesis and properties of thin film polymorphs of molybdenum trioxide. *Thin Solid Films*, v. 155, p. 53-63, 1987.
- [18] DUKSTIENE, N., SINKEVICIUTE, D., GUOBIENE, A. Morphological, structural and optical properties of  $\text{MoO}_2$  films electrodeposited on  $\text{SnO}_2$ /glass plate. *Cent. Eur. J. Chem.*, v. 10, p. 1106-1118, 2012.
- [19] KODAN, N. et al. Favorable 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*, v. 43, p. 15773-15783, 2018.
- [20] LI, Y. et al. Oxygen vacancy-rich  $\text{MoO}_{3-x}$  nanobelts for photocatalytic  $\text{N}_2$  reduction to  $\text{NH}_3$  in pure water. *Catal. Sci. Technol.*, v. 9, p. 803-810, 2019.
- [21] SILVA, C. A. A., SILVA, C. F., MATOS, J. M. E. Synthesis, characterization and application of molybde-

- num trioxide in photocatalysis of synthetic textile effluent. *Cerâmica*, v. 64, p. 454-465, 2018.
- [22] FANTINI, M., TORRIANI, I. The compositional and structural properties of sprayed SnO<sub>2</sub>:F thin films. *Thin Solid Films*, v. 138, p. 255-265, 1986.
- [23] PONCE-MOSSO, M. et al. Enhanced photocatalytic activity of amorphous MoO<sub>3</sub> thin films deposited by rf reactive magnetron sputtering. *Catalysis Today*, v. 349, p. 150- 158, 2020.
- [24] SONG, Y., K. et al. Preparatio of Transparente Particulate MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Films and Their Photocatalytic Properties. *Chem. Mater.*, v. 13, p. 2349-2355, 2001.
- [25] SINGH, J., SONI, R. K. Fabrication of hydroxyl groupenriched mixedphase TiO<sub>2</sub> nano flowers consisting of nano flakes for efficient photocatalytic activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronic*, v. 31, 2020.
- [26] SALGADO, B. C. B., VALENTINI, A. Síntese e Desempenho Fotocatalítico de Esferas Macroporosas de Sílica Revestidas com Dióxido de Titânio. *Revista Virtual de Química*, v. 7, p. 2291-2310, 2015.