

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-graduação em Física

Thiago Seniuk Carrara

**PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E ELETRÔNICAS DE
CRISTAIS DE IODETO DE CHUMBO**

Belo Horizonte

2025

Thiago Seniuk Carrara

**PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E ELETRÔNICAS DE
CRISTAIS DE IODETO DE CHUMBO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientadora: Profa. Ariete Righi

Coorientadora: Profa. Karolline
Aparecida de Souza Araújo

Belo Horizonte

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C313p Carrara, Thiago Seniuk.

Propriedades vibracionais e eletrônicas de cristais de iodeto de chumbo /
Thiago Seniuk Carrara. – 2025.

82 f. : il.

Orientadora: Ariete Righi.

Coorientadora: Karolline Aparecida de Souza Araújo.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.

Bibliografia: f. 75-80.

Ficha catalográfica elaborada por Romário Martins Ribeiro – CRB6 3595

Biblioteca Professor Manoel Lopes de Siqueira – Departamento de Física - UFMG



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

A presente dissertação, intitulada "**Propriedades Vibracionais e Eletrônicas de Cristais de Iodeto de Chumbo**" de autoria de **THIAGO SENIUK CARRARA** submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA, área de concentração Física**, em 11 de abril de 2025.

Belo Horizonte, 11 de abril de 2025.

Profa. Ariete Righi
Orientadora do estudante
Departamento de Física/UFMG

Profa. Karolline Aparecida de Souza Araújo
Coorientadora do estudante
Instituto Federal de Minas Gerais

Prof. Marcos Assunção Pimenta
Departamento de Física/UFMG

Prof. Fábio Lacerda Resende e Silva
CEFET - Divinópolis



Documento assinado eletronicamente por **Fábio Lacerda Resende e Silva, Usuário Externo**, em 11/04/2025, às 21:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ariete Righi, Professora do Magistério Superior**, em 12/04/2025, às 15:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Karolline Aparecida de Souza Araújo, Usuário Externo**, em 12/04/2025, às 15:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcos Assunção Pimenta, Professor(a)**, em 14/04/2025, às 09:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site



https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4124215** e o código CRC **22FD04DF**.

Referência: Processo nº 23072.223109/2025-31

SEI nº 4124215

Dedico este trabalho a minha família e amigos.

Agradecimentos

Começo agradecendo à minha mãe, meu maior exemplo de amor e carinho, por sempre me apoiar em minhas decisões e conseguir tornar minha vida mais leve, independente das adversidades. Não estaria aqui se não fosse por ela.

Ao meu pai, que do seu jeito me fazia sentir amado. Como eu gostaria que você pudesse me ver agora...dedico este trabalho a você, meu velho!

Aos meus irmãos, Alexandre, Simone e Lucca, que amo muito, apesar de toda a dor cabeça que eles me dão.

A todos meus amigos, que com toda a certeza me dão força para continuar na luta! Não quero citar nomes por medo de esquecer alguém, mas faço um agradecimento especial ao grupo vinGADOres e ao grupo Remanescente, meus amigos do coração, mais chegados do que irmãos!! Vocês são foda!

Agradeço a todos Ramanistas do Laboratório de Espectroscopia Raman. Em especial aos professores Marcos Pimenta e Cristiano Fantini por todas as conversas e discussões, e que com toda a certeza me ensinaram muita coisa!

A Karol, minha coorientadora. Agradeço por sempre estar disposta a me ajudar e orientar, por todas as dicas profissionais e da vida. Esse trabalho não seria possível sem a sua ajuda!!

Agradeço a minha Chefa, Ariete Righi! Por todos os puxões de orelha, quando necessários, por todas as cervejinhas e boas conversas. Por me ensinar o que é ser um pesquisador e um dia (assim espero), um baita físico experimental! Com certeza, um dos meus maiores exemplos como pessoa, pesquisadora, professora e amiga!

Agradeço a todas as agências que fomentam a ciência no Brasil. A ciência é transformadora e espero que um dia lhe seja dado verdadeiro valor. Em especial, agradeço à FAPEMIG, CNPq e CAPES que tornaram esse trabalho possível.

Resumo

O iodeto de chumbo (PbI_2) é um material semicondutor que tem despertado atenção da comunidade científica devido as suas interessantes propriedades físicas, com aplicações em fotodetectores de alta sensibilidade e detectores de raios X e gama. O PbI_2 é formado por uma camada de átomos de chumbo sanduichada por duas camadas de átomos de iodo, que interagem por fracas forças de *van der Waals*, o que o classifica como um material bidimensional (2D). Este trabalho consiste no estudo das propriedades estruturais, vibracionais e eletrônicas de cristais e de *flakes* 2D de PbI_2 . Os cristais foram sintetizados pelo método de evaporação lenta de solução à temperatura constante e os *flakes* 2D pelo método de evaporação rápida de solução aquosa supersaturada. A estrutura cristalina trigonal D_{3d}^3 e a composição química do cristal foram confirmadas por medidas de difração de raios-X (DRX) e de Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (EDS), respectivamente. As medidas de reflectância UV-VIS nos permitiram determinar dois *gaps* de energia, localizadas em 2,27 eV e 2,56 eV, sendo primeira associada a um nível de defeito e ao *gap* do PbI_2 . Os picos de emissão foram obtidos nas medidas de fotoluminescência à temperatura ambiente e a 80 K. As medidas de espalhamento Raman em diversas energias de excitação mostraram um comportamento ressonante do cristal de PbI_2 em 2,33 eV, energia relacionada aos defeitos de vacância de chumbo. Investigamos também a variação dos modos de vibração Raman em função da espessura dos diferentes *flakes* de PbI_2 . Medidas de microscopia de força atômica foram realizadas para determinar a espessura e, conseqüentemente, o número de camadas dos *flakes*. Observamos uma forte dependência da razão das intensidades dos modos A_{1g} e E_g com o número de camadas, além de um deslocamento *blueshift* dos picos de emissão da fotoluminescência do PbI_2 .

Palavras-chave: Iodeto de Chumbo, Espectroscopia Raman, efeito Raman ressonante, semicondutores.

Abstract

Lead iodide (PbI_2) is a semiconductor that has recently attracted attention due to its unique physical properties, with applications in high sensitivity photodetector and X and γ ray detectors. PbI_2 consists of a layer of lead atoms sandwiched between two layers of iodine atoms that weakly interact by van der Waals forces, making it stand out as a bidimensional material (2D). This work focuses on the study of structural, vibrational and electronic properties of bulk and 2D PbI_2 crystals. The bulk samples were synthesized by the solution evaporation method at a constant temperature. X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive spectroscopy (EDS) were performed to confirm the $P\bar{3}m1$ (D_{3d}) trigonal symmetry and the chemical composition, respectively. UV-VIS reflectance measurements allowed us to identify two forbidden energy regions at 2.27 eV and 2.56 eV, with the first attributed to defects and the latter corresponding to the bandgap of PbI_2 . These states were later identified in the photoluminescence spectra of the material, acquired at both low and ambient temperatures. Raman scattering measurements at various excitation energies revealed a resonant effect at 2.33 eV, which can be related to defect states caused by the lead atoms vacancy. We also investigated the vibrational modes dependency with the layer number of PbI_2 flakes. Atomic Force Microscopy were carried out to obtain the height and layer number of each flake. We observe a strong dependency of the Raman intensity ratio between the A_{1g} and E_g modes with the number of layers, as well as a blueshift of the photoluminescence emission peak of PbI_2 .

Keywords: Lead Iodide, Raman Spectroscopy, resonant Raman effect, semiconductors.

Sumário

1. Introdução	10
2. Iodeto de Chumbo - PbI_2	12
2.1. Polimorfismo do PbI_2	12
2.2. Crescimento dos cristais de PbI_2	14
2.3. Propriedades Vibracionais	16
2.4. Estrutura Eletrônica	30
2.5. Reflectância e Fotoluminescência	33
3. Espectroscopia Raman e Microscopia de Força Atômica	39
3.1. Espalhamento Raman	39
3.1.1. Descrição Clássica	39
3.1.2. Descrição Quântica	43
3.1.3. Equipamentos	46
3.2. Microscopia de Força Atômica	50
4. Propriedades estruturais, vibracionais e eletrônicas	53
4.1. Síntese das amostras de PbI_2	53
4.2. Estrutura cristalina e composição química	56
4.3. Espectroscopia Raman ressonante em cristais de PbI_2	59
4.4. Espalhamento Raman em função da espessura	66
5. Conclusões	72
Referências	74
Apêndice A – Determinação dos Parâmetros de Rede do cristal de PbI_2	80

1. Introdução

O iodeto de chumbo é um material semicondutor bastante estudado [1]-[3] e pode ser encontrado com diversas estruturas cristalinas (polimorfos) [3]-[6]. O cristal de 2H – PbI_2 apresenta um *gap* direto de aproximadamente 2,5 eV [7], [8], e possui aplicações como detector de raios X e gama à temperatura ambiente [9]-[11]. Recentemente, o PbI_2 tem sido amplamente empregado como material precursor na síntese de perovskitas para células solares de haleto metálicos [12], [13] e perovskitas híbridas orgânico-inorgânicas [14].

O advento dos materiais bidimensionais tem atraído muito interesse devido às suas propriedades físicas únicas, como exemplo, o grafeno [15] e os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) [16]-[18]. O PbI_2 também possui uma estrutura cristalina em camadas que interagem com fracas forças de *van der Waals*. Esse cristal 2D pode ser obtido pelos métodos de crescimento por solução [19], por exfoliação mecânica [20] ou por deposição química de fase vapor [21]. Ao contrário do que acontece com os TMDs, o 2H – PbI_2 possui uma transição de *gap* direto no cristal para *gap* indireto para *flakes* bicamada e monocamada [21]-[23], [24]-[26].

A partir da espectroscopia Raman estudamos as propriedades vibracionais e eletrônicas de cristais e *flakes* de PbI_2 . Este trabalho contribui para a compreensão do efeito Raman ressonante para um cristal de PbI_2 de fase cristalina 2H. Além disso, estudamos como a espessura das amostras interfere em suas propriedades eletrônicas e vibracionais. O trabalho foi dividido em 5 capítulos. O capítulo 2 mostra uma breve revisão bibliográfica, que são discutidas as propriedades estruturais, vibracionais e eletrônicas do PbI_2 . No capítulo 3 fazemos uma descrição teórica, clássica e quântica, sobre o espalhamento Raman e apresentamos os equipamentos utilizados. Além disso, discutimos brevemente os aspectos teóricos que envolvem a técnica de microscopia de força atômica.

No capítulo 4 iniciamos com a apresentação da descrição dos métodos utilizados para a síntese dos cristais e *flakes* de PbI_2 . Nós realizamos a confirmação da estrutura cristalina e a composição química do cristal de PbI_2 pelas técnicas de difração de raios-X e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X. As medidas de espalhamento Raman foram realizadas com diversas energias de excitação e nos permitiram observar um efeito Raman ressonante. Esse efeito foi investigado através das técnicas de reflectância UV-VIS e fotoluminescência. Por fim, o estudo das propriedades vibracionais e eletrônicas em *flakes* de PbI_2 com diferentes números de camadas são apresentados. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões e considerações

fnais. No Apêndice A é discutido brevemente a teoria de difração de raios-X e como obtivemos os parâmetros de rede do cristal de PbI_2 .

2. Iodeto de Chumbo - PbI_2

Neste capítulo, nós fazemos uma breve revisão bibliográfica das propriedades estruturais, vibracionais e eletrônicas do PbI_2 reportadas na literatura. Iremos mostrar os métodos de síntese utilizados para a obtenção de amostras do tipo cristal e *flakes* de PbI_2 .

2.1. Polimorfismo do PbI_2

O iodeto de chumbo pertence à família dos cristais de haletos de metais pesados com fórmula química MX_2 , em que $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Existem 20 polimorfos reportados por Trigtinayat *et al.* [2], em que cada politipo representa uma fase cristalina diferente devido à orientação entre as camadas adjacentes. Uma camada de PbI_2 consiste em três planos atômicos arranjados numa rede hexagonal compacta, sendo um plano de átomos de chumbo (Pb) sanduichado por dois planos de átomos de iodo (I). Cada fase é nomeada segundo o número de átomos de I em sua célula unitária e segundo a forma com que as camadas estão organizadas em cada plano atômico. Como exemplo, a fase 2H possui 3 átomos por célula unitária, um átomo de Pb e dois átomos de I, onde cada plano atômico se organiza numa estrutura hexagonal compacta. Similarmente, as fases 4H e 6H possuem 4 e 6 átomos de I por célula unitária, respectivamente. As fases 2H, 4H e 6H são as mais comumente observadas e a diferença entre cada fase se dá num empilhamento entre as camadas diferentes. Na Figura 2.1 mostramos como é o empilhamento de camadas de PbI_2 para as fases 2H, 4H e 6H, mais comumente observadas.

O cristal de PbI_2 é composto por camadas empilhadas e possuem um acoplamento fraco por interações de *van der Waals*. Cada átomo de Pb é cercado por seis átomos de I formando uma unidade octaédrica $[\text{PbI}_6]^{4-}$ distorcida. A configuração eletrônica da camada de valência para o Pb são os orbitais $6s^2 6p^2$ e para o I os orbitais $5s^2 5p^5$. Os dois elétrons de valência do átomo de Pb são transferidos para os orbitais do tipo *p* de cada átomo de I resultando em um material que apresenta ligações covalentes entre átomos do mesmo plano.

Mitchell realizou um estudo sobre a estrutura cristalina em várias amostra de PbI_2 , a partir da técnica de difração de raios X. [27] Todas as amostra estudadas por ele foram obtidas a partir do método de crescimento em gel, processo descrito por Holmes [28].

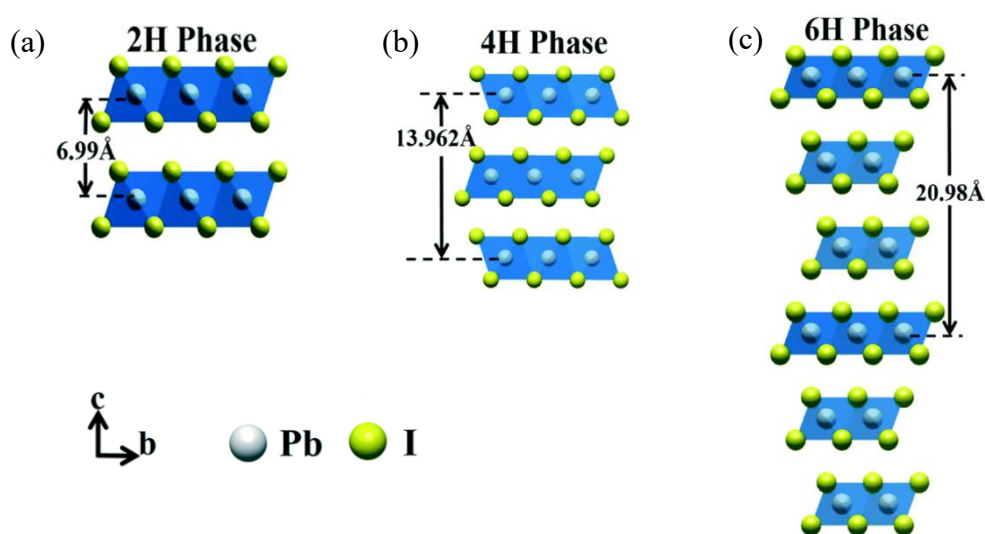


Figura 2.1: Esquema representando a forma de empilhamento entre as camadas para as fase (a) 2H (b) 4H e (c) 6H. [29]

Os cristais obtidos possuem faces hexagonais. Cristais com estrutura do tipo 2H foram os mais comumente observados. A fase 2H do PbI_2 possui simetria trigonal pertencente ao grupo de espaço $P\bar{3}m1$ com uma fórmula por célula unitária ($Z = 1$) e um empilhamento do tipo AA. A fase 4H possui simetria hexagonal pertencente ao grupo de espaço $P6_3mc$ com duas fórmulas por célula unitária e empilhamento do tipo AB, a fase 6H possui simetria trigonal pertencente ao grupo de espaço $P3m1$ e empilhamento de tipo ABC [27]. Na Tabela 2.1 apresentamos os parâmetros de rede e os volumes reportados por Mitchell [27], catalogadas na base de dados ICSD (*Inorganic Crystallographic Structure Database*) com seus respectivos parâmetros de rede.

Tabela 2.1 – Parâmetros de rede, volume dos três politipos 2H, 4H e 6H, determinados a partir das medidas de difração de raios-X por Mitchell [27] e Palosz *et al.* [30].

Politipo	Z	Parâmetros de rede (Å)		Volume da célula unitária (Å ³)	ICSD
		a	c		
2H	1	4,558	6,986	125,69	68819
4H	2	4,557	13,958	251,02	24263
6H	3	4,557	20,937	376,53	24265

Uma transição de fase cristalina irreversível da fase 2H para a fase 4H, através do aquecimento a uma temperatura acima de 423K, é observada por Palosz *et al.* [30]. Eles sintetizaram amostras de formato hexagonal, pelo método de crescimento em gel. Eles demonstraram que a estrutura cristalina do PbI_2 torna-se instável quando aquecida a 423K devido ao aumento da mobilidade dos átomos, o que promove um rearranjo para uma nova forma de empilhamento, que se torna estável à temperatura de transição.

Neste trabalho vamos realizar um estudo da fase 2H do PbI_2 , que é a fase mais comum em condições normais de temperatura e pressão. Daqui em diante, vamos nos referir a esta fase apenas como PbI_2 . A Figura 2.2 mostra a célula unitária e o arranjo estrutural tridimensional do empilhamento entre camadas do PbI_2 .

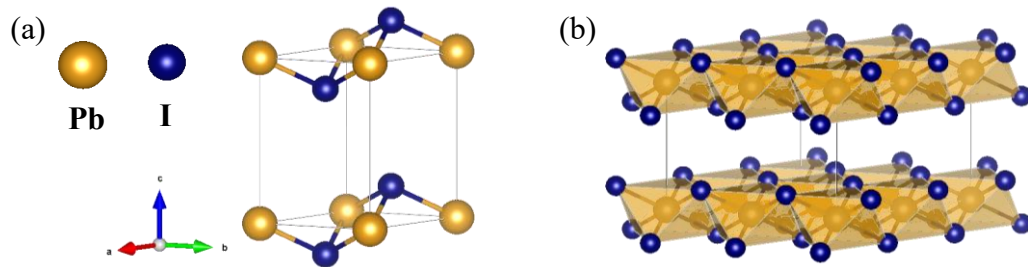


Figura 2.2: (a) Célula unitária do PbI_2 à temperatura ambiente (b) Empilhamento de camadas AA do PbI_2 .

2.2. Crescimento dos cristais de PbI_2

A obtenção dos cristais de PbI_2 pode ser feita por diversos métodos como, crescimento por gel [28],[31], o método de Bridgman [32], e métodos de cristalização mais simples como o método de evaporação lenta de solvente à temperatura constante, que é discutido por Cho *et al.* [33] e evaporação rápida de uma solução supersaturada, conforme é descrito por Frisenda *et al.* [19].

Os dois métodos de crescimento por evaporação de solvente têm em comum a obtenção de uma solução precursora. Mais especificamente, as soluções são obtidas ao se dissolver PbI_2 em pó em água deionizada. Para o método de evaporação lenta de solvente, a solução precursora é aquecida até a temperatura de 80° C, após a dissolução, a solução é filtrada e transferida para um recipiente, onde é deixada em uma incubadora para evaporar à temperatura constante. Esse processo pode ser realizado em temperatura ambiente, no entanto, o aumento da temperatura

acelera a evaporação, que por sua vez, acelera o crescimento dos cristais. O processo de cristalização acontece a partir do momento em que a solução atinge um estado de supersaturação. Na Figura 2.3 mostramos um esquema do processo de crescimento por esse método.

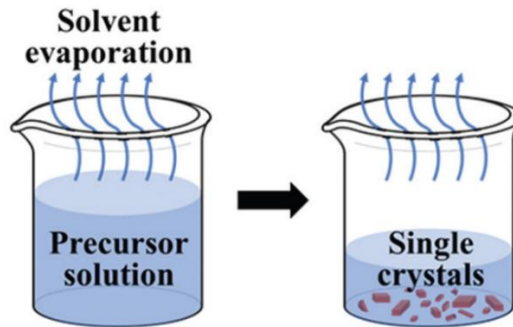


Figura 2.3: Esquema do processo de crescimento por evaporação de solução à temperatura constante. [33]

O método de crescimento por evaporação rápida de uma solução supersaturada é mais simples e com ele é possível obter *flakes* ultrafinos. O método empregado por Frisenda *et al.* [19] se baseia numa solução supersaturada contendo PbI_2 em pó ($\sim 0,1$ g) diluídos em água deionizada (~ 20 ml). A solução é então colocada em um agitador magnético e aquecida até a 90°C . Na Figura 2.4(a) é mostrado um frasco contendo a solução supersaturada à temperatura de 25°C e na Figura 2.4(b) à temperatura de 100°C . O aumento da temperatura favorece uma maior dissolução do PbI_2 em pó, tornando a solução amarelada.

As Figuras 2.4(b)-(e) mostram uma sequência temporal de imagens da solução, onde é possível observar a agregação e formação de microcristais no fundo e nas paredes do recipiente à medida que a temperatura da solução diminui. As Figuras 2.4(f)-(g) são imagens ampliadas de uma região da parede do frasco contendo a solução das Figuras 2.4(b) e 2.4(e), respectivamente. Os microcristais crescidos por este processo podem ser facilmente transferidos, via *drop cast* a um substrato de preferência. A diminuição de temperatura promovida pelo contato do material com o substrato que está a uma temperatura mais baixa, induz a formação de vários cristais (*flakes*) de formatos hexagonais e triangulares, possuindo tamanhos e espessuras diferentes. Na Figura 2.5(a)-(e) é mostrado as imagens ópticas de diferentes *flakes* obtidos a partir da transferência da solução para um substrato de SiO_2/Si . *Flakes* com diferentes espessuras apresentam diferentes cores, devido ao efeito de interferência de luz branca em filmes finos.

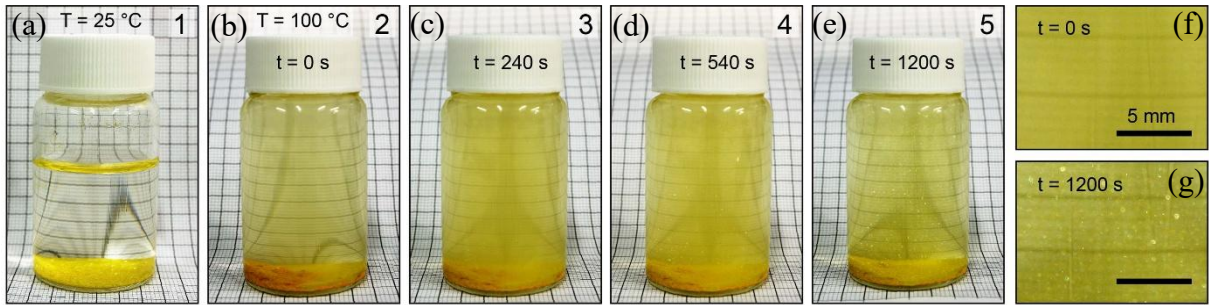


Figura 2.4: Imagens obtidas da solução precursora (a) à 25 ° C e (b) 100 ° C. (c)-(e) Sequência temporal de até 1200 segundos da solução, obtida após aquecimento. Imagens ampliadas da parede do frasco de (b) e (e). Adaptada da referência [19]

A Figura 2.5(f) mostra um mapa de cores obtidos ao se correlacionar medidas topológicas de microscopia de força atômica (AFM) e imagens ópticas para *flakes* com diferentes espessuras. Os *flakes* obtidos podem ainda ser transferidos para outros substratos e/ou exfoliados mecanicamente com o intuito de se obter *flakes* com espessuras menores

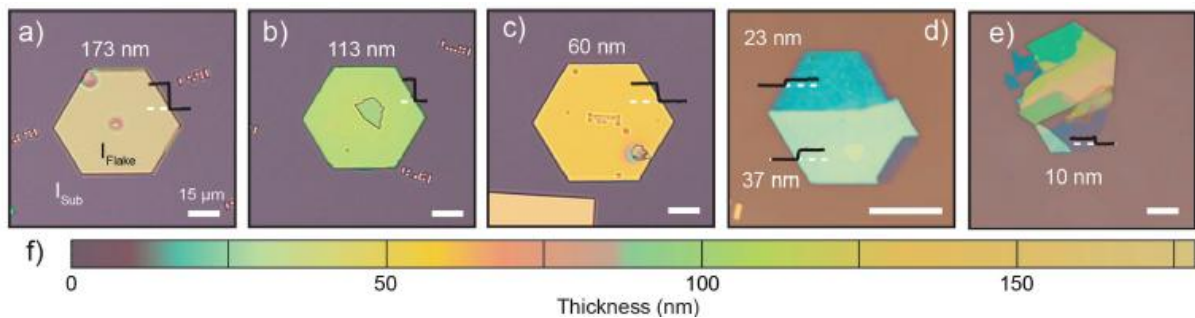


Figura 2.5: (a)-(e) Imagens ópticas obtidas para diferentes *flakes* com diferentes espessuras. As linhas pretas representam os perfis topográficos obtidos por AFM. (f) Mapa de cores obtido correlacionando as imagens ópticas com as espessuras obtidas por medidas AFM. Adaptada da referência [19]

2.3. Propriedades Vibracionais

A célula unitária do PbI_2 possui três átomos, dando origem a nove modos normais de vibração. Desse modo, são esperados nove ramos de fônons no ponto Γ do centro da zona de Brillouin, dos quais três são ramos acústicos e seis ramos óticos. Na Figura 2.6(a) mostramos a célula primitiva do PbI_2 e na Figura 2.6(b) a uma projeção no plano xy , de forma a auxiliar na visualização das operações de simetria presentes nesse material. Os átomos de chumbo estão representados pelos círculos pretos e numerados como 1 (com e sem sobrescrito). Os átomos

de I estão representados pelos círculos brancos e numerados como 2 e 3 (com e sem sobrescrito). O PbI_2 possui duas rotações do tipo C_3 (rotações de 120°) em torno do eixo principal, denominado como \vec{a}_3 . Possui também três eixos C_2 (rotações de 180°) perpendiculares ao eixo principal. Além disso, possui três planos de reflexão diagonais σ_d , cada plano de reflexão contém o eixo principal \vec{a}_3 rodados de 60° um em relação um ao outro. Ainda, possui dois eixos de rotação imprópria S_6 , obtida por uma operação de rotação C_6 seguida de uma reflexão σ_h . Por fim, o PbI_2 possui a simetria de centro de inversão i . Considerando todas as operações de simetria descritas, podemos concluir que o PbI_2 possui simetria isomórfica ao grupo obtido pelo produto direto $D_3 \otimes i$ [34], sendo o resultado do produto direto, o grupo de ponto D_{3d} .

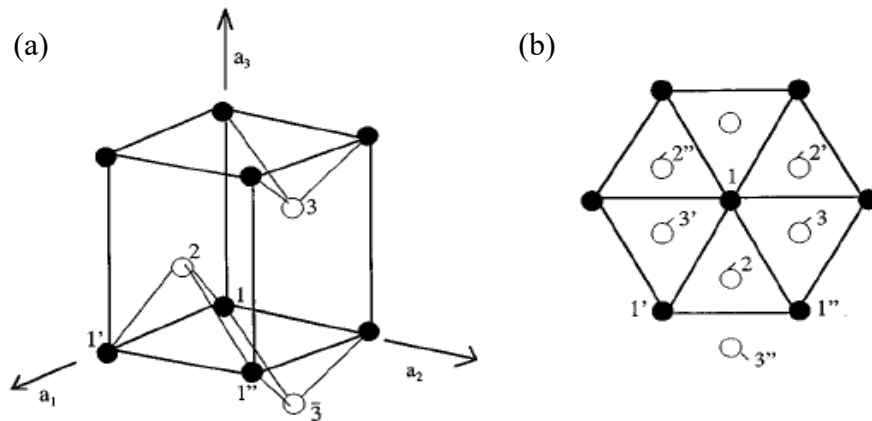


Figura 2.6: (a) Estrutura cristalina do PbI_2 . Os átomos de Pb estão nomeados por 1 e, de I, por 2 e 3. (b) Projeção do cristal no eixo xy . Os primeiros vizinhos de átomos de I são nomeados como 2, 2' e 2'' em sentido anti-horário e estão centrados em torno de um átomo de Pb 1. Similarmente para os demais átomos de I. [35]

As representações para os modos normais de vibração Γ_{vib} podem ser obtidos em função das representações irredutíveis do grupo D_{3d} de acordo com a seguinte relação:

$$\Gamma_{vib} = \Gamma^{s.a.} \otimes \Gamma^{vetor} . \quad (2.3)$$

Na equação 2.3, $\Gamma^{s.a.}$ é a representação do sítio atômico. Essa representação é relacionado a posição dos átomos no cristal e é obtida pelas representações que permanecem invariantes após uma operação de similaridade. Γ^{vetor} é a representação do vetor e é obtida a partir das representações que se transformam como as componentes de um vetor. Na Tabela 2.2 mostramos as representações irredutíveis do grupo D_{3d} e as funções de base relacionadas a cada representação. As equações 2.4 e 2.5 mostram $\Gamma^{s.a.}$ e Γ^{vetor} obtidas a partir da Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Representações irreduzíveis do grupo D_{3d} e as funções de base associadas.

Representações Irreduzíveis	D_{3d}	
	Funções quadráticas	Funções de primeira ordem
A_{1g}	$x^2 + y^2, z^2$	-
A_{2g}	-	R_z
E_g	$(x^2 - y^2, xy)$ (xz, yz)	(R_x, R_y)
A_{1u}	-	-
A_{2u}	-	z
E_u	-	(x, y)

$$\Gamma^{\text{s.a.}} = E_g + A_{1g}, \quad (2.4)$$

$$\Gamma^{\text{vetor}} = E_u + A_{2u}. \quad (2.5)$$

A representação dos modos normais de vibração para o PbI_2 é dada por:

$$\Gamma_{\text{vib}} = (E_g + A_{1g}) \otimes (E_u + A_{2u}), \quad (2.6)$$

$$\Gamma_{\text{vib}} = E_g + A_{1g} + 2E_u + 2A_{2u}. \quad (2.7)$$

As representações do tipo E são representações bidimensionais e representam modos normais duplamente degenerados e as representações tipo A são representações unidimensionais. Os subíndices u (*ungerade*) e g (*gerade*) referem-se à paridade das representações irreduzíveis diante da operação de inversão. Os modos ativos no IR são aqueles cujas representações irreduzíveis se transformam como vetores, enquanto os modos ativos em Raman são aqueles cujas representações irreduzíveis se transformam como funções quadráticas.

Um aspecto importante deve ser destacado: as representações irreduzíveis ativas em Raman possuem paridade par e as representações irreduzíveis ativas no IR possuem paridade ímpar. Em sistemas que possuem simetria de inversão, a paridade das representações adiciona uma nova regra de seleção e obedecem ao chamado princípio de exclusão mútua. Neste caso, modos ativos no IR não podem ser observados no espectro Raman e vice-versa.

Para o PbI_2 , os modos óticos ativos em Raman, E_g e A_{1g} , se originam da vibração dos átomos de I no plano e fora do plano cristalino, em direções opostas, enquanto os átomos de Pb se encontram parados. Os modos óticos ativos no IR, E_u e A_{2u} , se originam da vibração *in-plane* e *out-of-plane*, respectivamente, dos átomos de I e de Pb em direções opostas. Por fim, os modos acústicos, E_u e A_{2u} , se originam da vibração em fase dos átomos de I e de Pb. Na Figura 2.7 mostramos uma representação dos modos normais de vibração do PbI_2 obtidos por Zhang *et al.* [36].

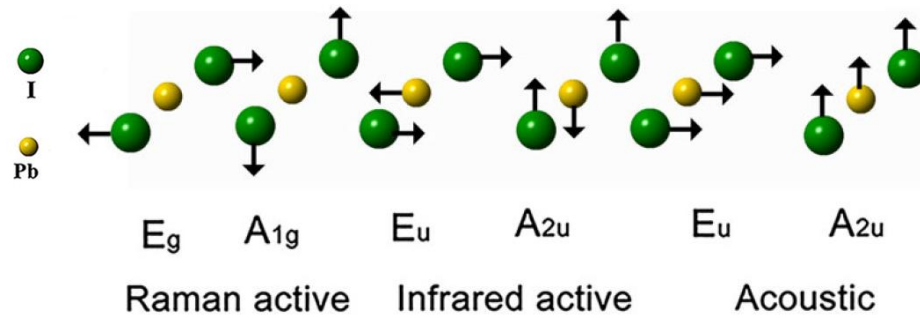


Figura 2.7: Representação dos modos normais de vibração do PbI_2 . As Setas representam as direções de vibração dos átomos para cada modo normal. Adaptada de Ref. [36].

As curvas de dispersão de fônons para o cristal de PbI_2 foram calculadas por Chang *et al.* [35], através do Modelo de Íon Rígido que é mostrado na Figura 2.8. A atribuição de cada modo normal de vibração no centro da ZB ($\Gamma = 0$) para cada ramo ótico foi feita de acordo com o trabalho de Nakashima *et al.* [37]. Como esperado, observa-se nove ramos de fônons, que correspondem aos nove modos vibracionais do PbI_2 .

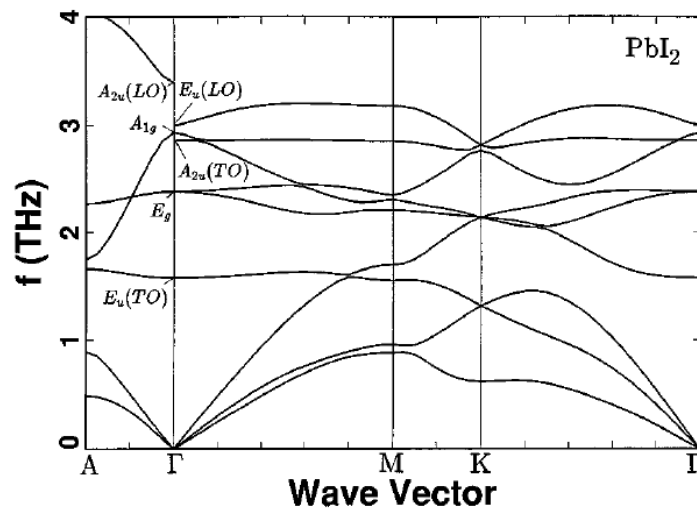


Figura 2.8: Diagrama de dispersão de fônons obtido por Chang *et al.* [35]

Esses ramos podem ser transversais ou longitudinais, no plano ou fora do plano cristalino. Dentre eles, três ramos acústicos (ZA, LA e TA), cuja frequências se anulam em $\Gamma = 0$, e seis ramos óticos (LO, TO). Na Figura 2.8 é possível observar uma separação das frequências do modo duplamente degenerado E_u devido ao campo de polarização gerado pelos modos infravermelhos (modos polares). Nesse caso, os fônons LO apresentam frequências maiores devido a polarização dos campos. Na Tabela 2.3 mostramos os valores de frequência encontrados por eles para cada modo normal de vibração. Os valores obtidos para os vetores de onda em cm^{-1} foram transformados considerando a conversão que $1\text{ cm}^{-1} \approx 0,03\text{ THz}$. Os valores para as frequências dos modos normais encontrados por Chang *et al.* [35] estão de acordo com outros trabalhos na literatura [5], [38], [39].

Tabela 2.3 – Frequências para os modos normais de vibração em $\Gamma = 0$. obtidos por Chang *et al.* [35]. Os valores dos modos em cm^{-1} foram determinados pela conversão de $1\text{ cm}^{-1} = 0,03\text{ THz}$.

Simetria	$E_u(TO)$	$E_u(LO)$	E_g	A_{1g}	$A_{2u}(TO)$	$A_{2u}(LO)$
THz	1,57	3,00	2,38	2,93	2,86	3,39
cm^{-1}	52,28	100,03	77,25	97,56	95,23	112,88

Recentemente, Bolen *et al.* [40] realizou um estudo de primeiros princípios baseado na teoria do funcional de densidade (DFT, em inglês, *Density Functional Theory*) para a monocamada de PbI_2 . Na Figura 2.9 é mostrado o diagrama de dispersão de fônons e a densidade de estados projetada (PDOS) obtida para a primeira zona de Brillouin (ZB) de uma monocamada de PbI_2 .

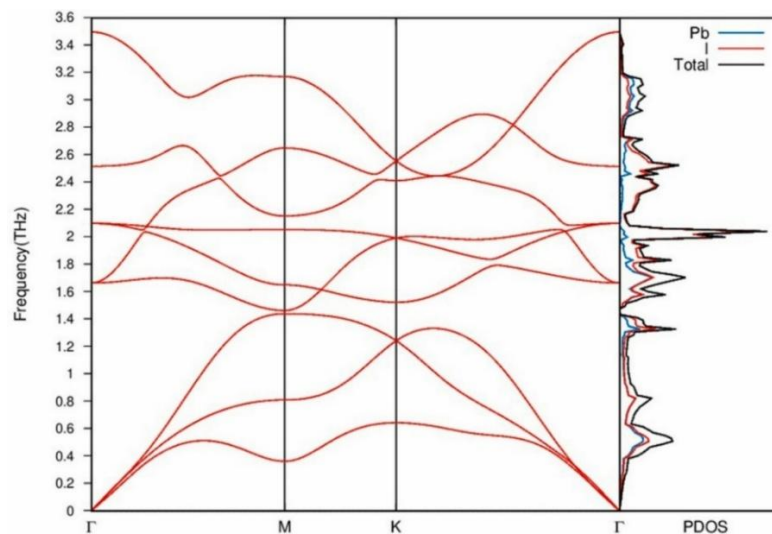


Figura 2.9: Curvas de dispersão de fônons e densidade de estados projetados para a monocamada de PbI_2 . [40]

Analisando a PDOS eles concluíram que ambos os átomos de Pb e I participam das vibrações, no limite de baixas frequências de 0 THz até 2 THz. Eles notaram um pico de densidade na região próxima a 2,1 THz, devido a vibração dos átomos de I, o que sugere uma grande população de fônons nessa região. Eles determinaram que a faixa entre 2 THz e 2,9 THz é devido principalmente a vibração dos átomos de iodo. Dessa forma, os modos E_g e A_{1g} devem se encontrar exclusivamente nesse intervalo de frequências em concordância com os resultados obtidos por Chang *et al.* [35]. Os valores acima de 2,9 THz correspondem aos fônons devido as vibrações de ambos os átomos de Pb e I.

Na Figura 2.10 é mostrado o espectro Raman para o cristal de PbI_2 , obtido por Grisel *et al.* [5]. Eles realizaram as medidas em baixa temperatura (4,2 K) com a energia de excitação de 2,33 eV ($\lambda_{exc} = 532$ nm). Na Figura 2.10, eles observaram um pico em ~ 78 cm^{-1} que corresponde ao modo E_g , o pico em ~ 98 cm^{-1} corresponde ao modo A_{1g} . Ainda, é possível observar a presença de uma banda larga localizada entre ~ 100 a 120 cm^{-1} , resolvidas em dois picos centrados em ~ 106 cm^{-1} e ~ 113 cm^{-1} . Esses picos costumam ser indexados como modos ativos no IR, correspondendo às representações irreduzíveis E_u e A_{2u} , respectivamente, ainda que essas transições sejam proibidas pelo princípio de exclusão mútua. Essa justificativa foi apresentada por Grisel *et al.* [5] a partir das medidas de reflectância no IR.

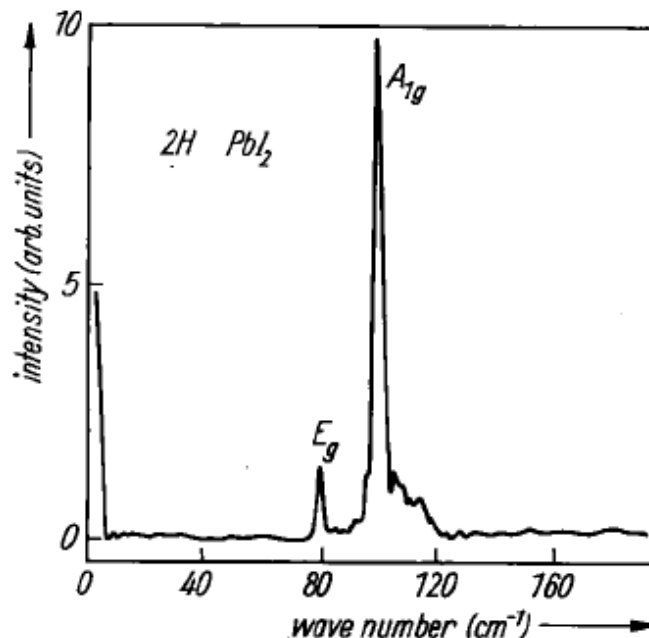


Figura 2.10: Espectro Raman da fase 2H. Medidas obtidas em 4,2 K e $\lambda_{exc} = 532$ nm (2,33 eV). [5]

A Figura 2.11 mostra a medida de refletância com incidência quase normal (linha sólida) e incidência paralela ao plano cristalográfico (linha pontilhada). A medida é caracterizada por uma única banda de Reststrahlen e pode ser ajustada a partir da equação para um oscilador amortecido. A partir desse ajuste, é possível obter as frequências para os fônons dos ramos LO e TO.

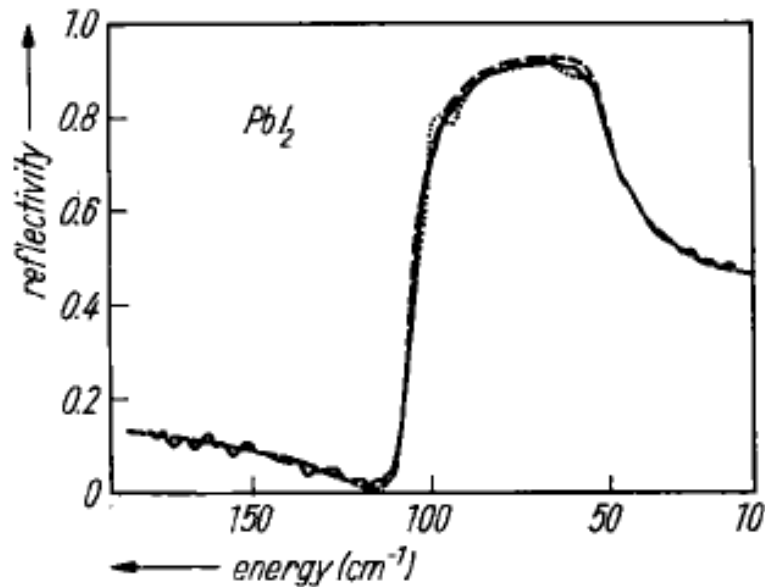


Figura 2.11: Reflectividade do cristal PbI_2 à temperatura ambiente, na incidência normal. A linha sólida representa incidência quase normal ao plano cristalográfico. A linha pontilhada representa incidência paralela ao plano cristalográfico. Linha tracejada representa o ajuste para um oscilador amortecido. [5]

Os valores reportados por Grisel *et al.* [5] são; $E_u(\text{TO}) = (52,5 \pm 1,5) \text{ cm}^{-1}$ e $E_u(\text{LO}) = (109 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$ e para os modos $A_{2u}(\text{TO}) \approx 95 \text{ cm}^{-1}$ e $A_{2u}(\text{LO}) \approx 110 \text{ cm}^{-1}$. Eles propõem que esses resultados corroboram com as medidas de espalhamento Raman. Outros artigos concordam com esses resultados, como os trabalhos de Lucovsky *et al.* [41] e Julien *et al.* [42].

Zhang *et al.* [36] realizaram um estudo experimental sobre a dependência dos fônons óticos do PbI_2 em função da temperatura. Eles utilizaram um flake de PbI_2 com aproximadamente 85 nm de espessura uma energia de excitação de $1,96 \text{ eV}$ ($\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$). Na Figura 2.12 mostramos os espectros Raman em diferentes temperaturas obtidos por eles. Eles observaram a presença de quatro bandas em todos os espectros, centradas em $75, 95, 105$ e 113 cm^{-1} . Os modos localizados em 75 e 95 cm^{-1} são atribuídas às representações irredutíveis E_g e A_{1g} , respectivamente. Os modos em 105 e 113 cm^{-1} foram atribuídos às representações irredutíveis E_u e A_{2u} , respectivamente.

Eles observaram um deslocamento do modo E_g para frequências menores esse efeito não é tão pronunciado nos outros três modos de vibração. Além disso, eles mostraram que a largura a meia altura de todos os modos aumentam a medida que a temperatura aumenta. Ambos os processos são originados por efeitos de expansão térmica do material e de processos de acoplamento entre fônons.

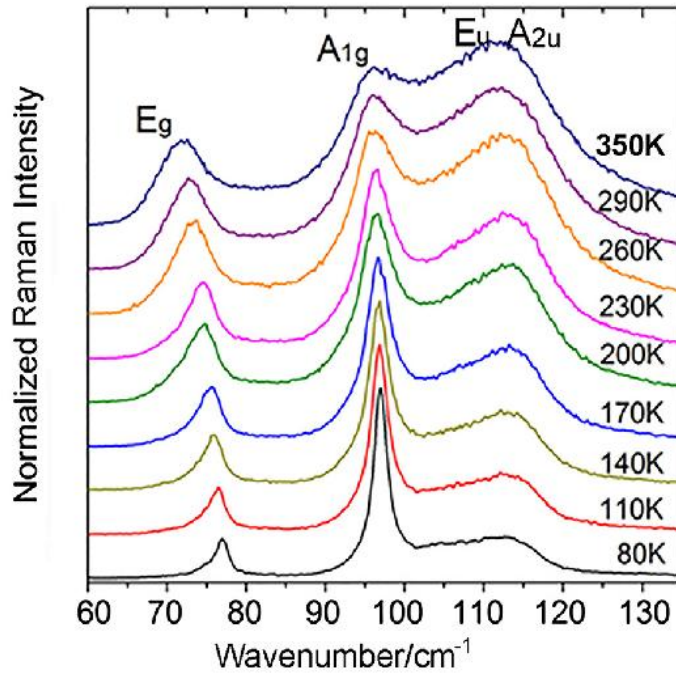


Figura 2.12: Espectros Raman do PbI_2 obtidos em diferentes temperaturas. Os modos E_g , A_{1g} , E_u e A_{2u} indicados na figura. [36]

Ao analisar a mudança da posição dos picos em função da temperatura, eles obtiveram os coeficientes de temperatura para cada modo normal a partir da seguinte equação:

$$\omega(T) = \omega_0 + \chi T, \quad (2.8)$$

onde ω_0 é a frequência do modo normal com a temperatura $T = 0$ K e $\chi = \frac{\partial \omega}{\partial T}$ é o coeficiente linear de temperatura. Os coeficiente de temperatura obtidos para os modos no plano E_g e E_u foram $-0,018$ e $-0,009 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$, respectivamente. Em comparação, os coeficientes obtidos para os modos fora do plano A_{1g} e A_{2u} são $-0,006$ e $-0,001 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$, respectivamente (veja Figura 2.13). O decréscimo da frequência dos fônons em função da temperatura é mais forte para as vibrações no plano do que para as vibrações fora do plano. Na Figura 2.14 mostramos os parâmetros de rede em função da temperatura, obtidos pelos difratogramas de raios X

realizadas por Zhang *et al.*. Eles obtiveram os coeficientes de expansão térmica ao longo dos eixos cristalográficos a e c . Eles encontraram os valores de $\alpha_a = 2,53 \times 10^{-5}/K$ e $\alpha_c = 2,11 \times 10^{-5}/K$. A diferença entre α_a e α_c indica que o PbI_2 apresenta uma expansão térmica maior ao longo do eixo a do que ao longo do eixo c .

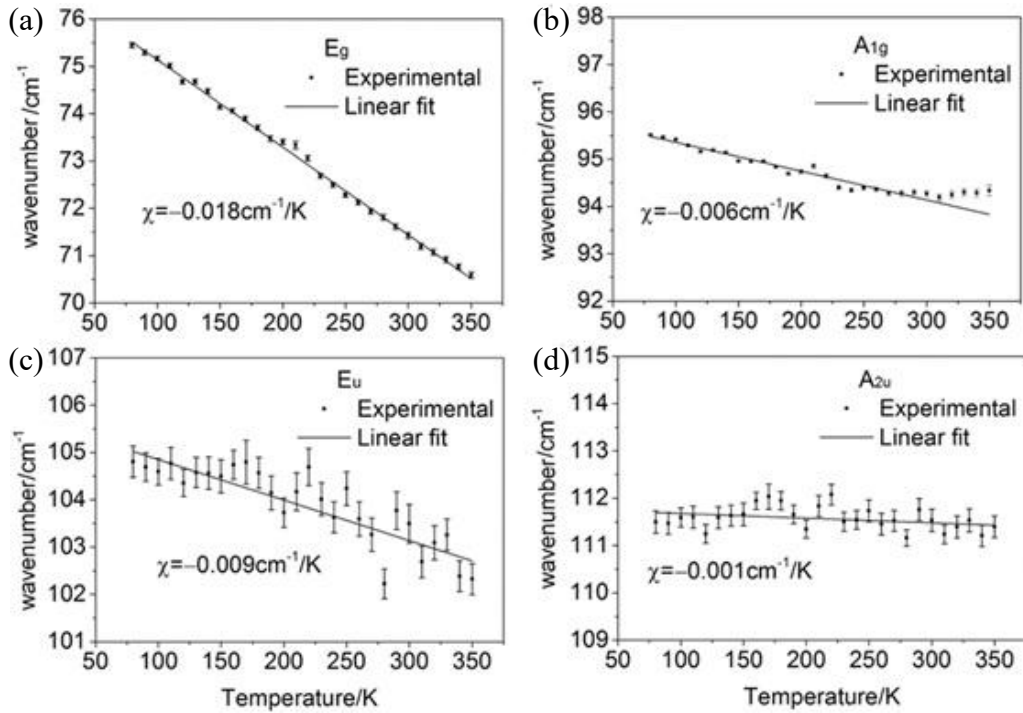


Figura 2.13: Dependência térmica dos modos normais (a) E_g (b) A_{1g} (c) E_u e (d) A_{2u} no intervalo de temperatura de 50 a 350 K. [36]

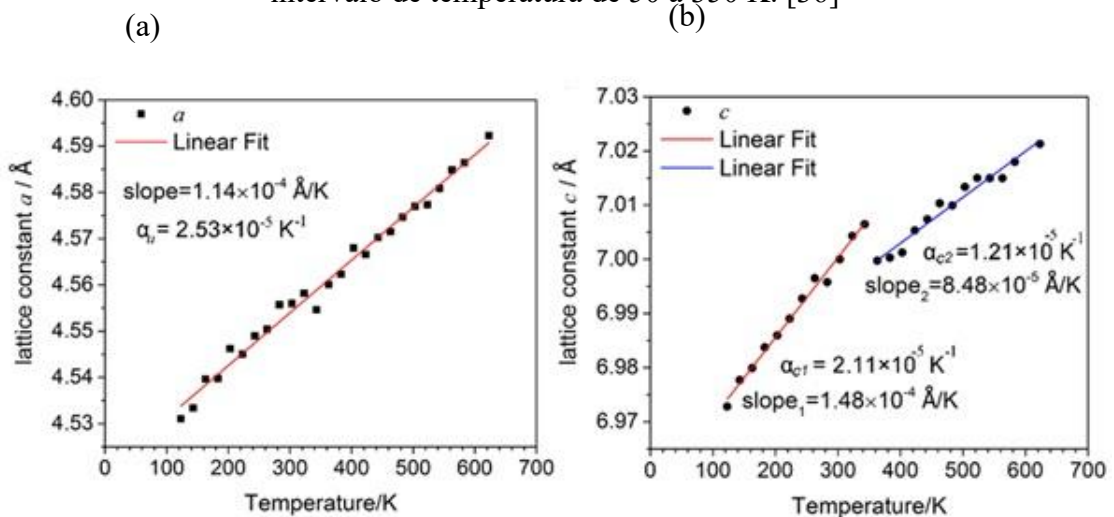


Figura 2.14: Parâmetros de rede (a) a e (b) c em função da temperatura no intervalo de 100 a 650 K.. [36]

As propriedades vibracionais e eletrônicas do PbI_2 também apresentam forte dependência com a espessura do material, [43]-[45]. Wangyang *et al.* [20] investigaram o efeito nos modos

normais de vibração em cristais de PbI_2 com diferentes números de camadas. Os cristais de PbI_2 foram sintetizados a partir da técnica de transporte por vapor físico (PVT, do inglês, *Physical Vapor Transport*). Posteriormente, eles foram exfoliados mecanicamente para se obter *flakes* com diferentes espessuras. Os *flakes* foram transferidos para um substrato de SiO_2/Si (300 nm de espessura de SiO_2), onde determinaram a espessura de cada *flake* a partir de medidas de AFM, *flakes* com espessuras entre aproximadamente 10 nm e 100 nm foram obtidos. Nas Figura 2.15(a)-(d) são mostradas as imagens topológicas e os perfis de espessura AFM para quatro *flakes* obtidas por eles, com diferentes espessuras.

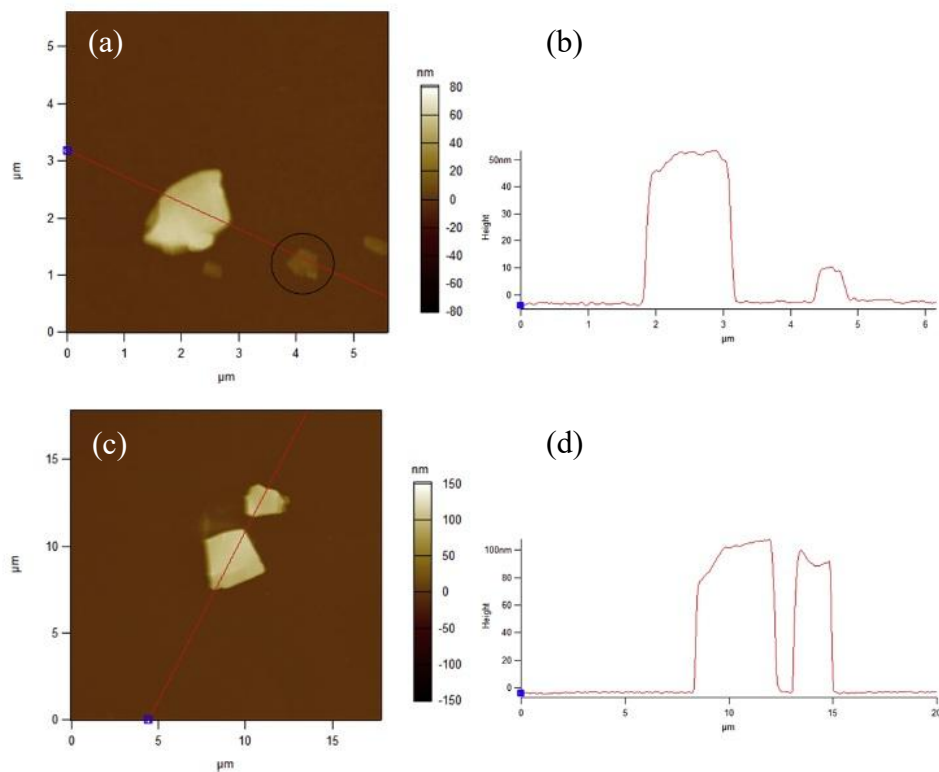


Figura 2.15: (a)-(c) Imagens topográficas obtidas para *flakes* com diferentes espessuras (b)-(d) Perfis de espessura obtidos nas imagens (a) e (b). [20]

O número de camadas dos *flakes* foi obtido considerando que a espessura de uma camada de PbI_2 possui 7 Å. Eles obtiveram as medidas Raman em temperatura ambiente e com energia de excitação de 2,33 eV ($\lambda_{exc} = 532$ nm) como mostradas na Figura 2.16 para os flakes com 10, 50 e 100 nm. O espectro Raman para o *flake* mais espesso possui cinco modos normais de vibração segundo Wangyang *et al.* [20]. A banda localizada em ~ 73 cm^{-1} foi atribuída ao modo E_g , e a banda localizada em ~ 95 cm^{-1} ao modo A_{1g} , e uma banda larga centrada em ~ 111 cm^{-1} foi atribuída ao modo A_{2u} . Por fim, dois modos centrados em ~ 167 cm^{-1} e ~ 214 cm^{-1} foram atribuídas aos processos Raman de segunda ordem. Eles observaram que a intensidade do espectro Raman decresce significativamente com a diminuição do número de camadas,

principalmente, as intensidades dos modos de segunda ordem. Eles defenderam que o modo E_g apresenta baixa intensidade devido a energia de excitação utilizada, corroborando com os resultados obtidos por Capozzi *et al.* [46].

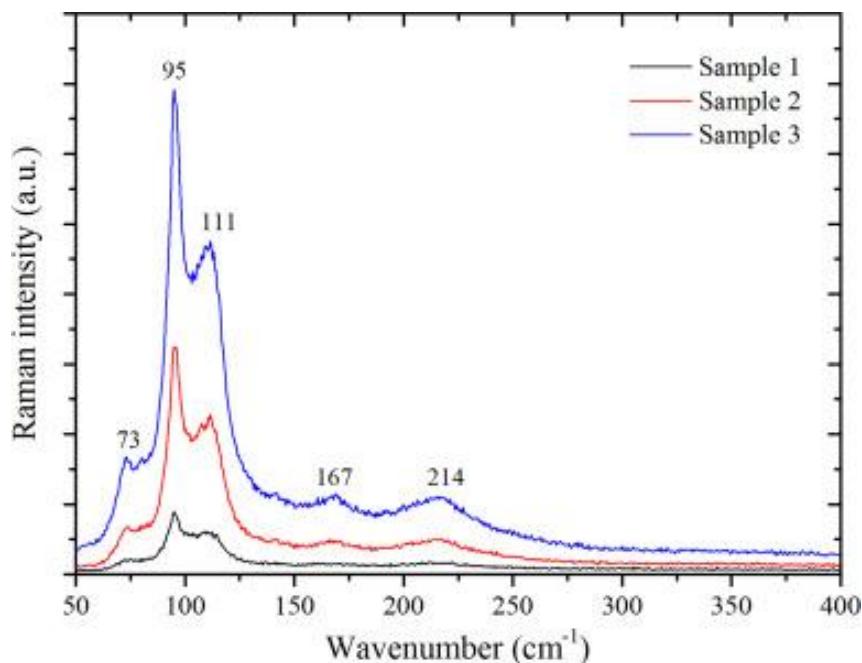


Figura 2.16: Espectros Raman obtidos para *flakes* com espessuras de 10 nm (curva em preto), 50 nm (curva em vermelho) e 100 nm (curva em azul). [20]

Zhong *et al.* [21] investigaram as propriedades vibracionais de *flakes* de PbI_2 no limite de poucas camadas e até monocamadas através da técnica de deposição física à vapor (PVD, do inglês, *Physical Vapour Deposition*). Os espectros Raman dos *flakes* de PbI_2 à temperatura ambiente com diferentes números de camadas são mostradas na Figura 2.17. As medidas foram realizadas com a energia de excitação de 1,96 eV ($\lambda_{exc} = 633$ nm). Os espectros são analisados na região espectral entre 80 cm^{-1} e 250 cm^{-1} . Eles observaram em todas as amostras picos característicos localizados em $\sim 96 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 112 \text{ cm}^{-1}$. Zhong *et al.* [21] atribui esses picos aos modos A_{1g} e A_{2u} , respectivamente. Assim como observado por Wangyang *et al.* [20], a intensidade do espectro Raman apresenta uma diminuição da intensidade, por outro lado, um alargamento da FWHM também é observado à medida em que o número de camadas diminui. Além disso, a intensidade do modo A_{1g} quase se extingue para o limite de uma monocamada. Esse efeito será discutido com mais detalhes mais à frente. Eles não notaram variações nas posições dos modos.

Zhong *et al.* [21] também realizaram um estudo de espalhamento Raman em função da temperatura para *flakes* com diferentes espessuras. Nas Figuras 2.18(a)-(d) estão mostrados os

espectros Raman obtidos para diferentes *flakes* no intervalo de temperatura entre 213 K e 323 K. Eles observaram os modos A_{1g} e A_{2u} para todos os *flakes*. Com aumento da temperatura eles também observaram um aumento da intensidade de todos os espectros, onde a intensidade do modo A_{2u} cresce de forma mais rápida do que a do modo A_{1g} , além disso, também é observado um alargamento dos picos.

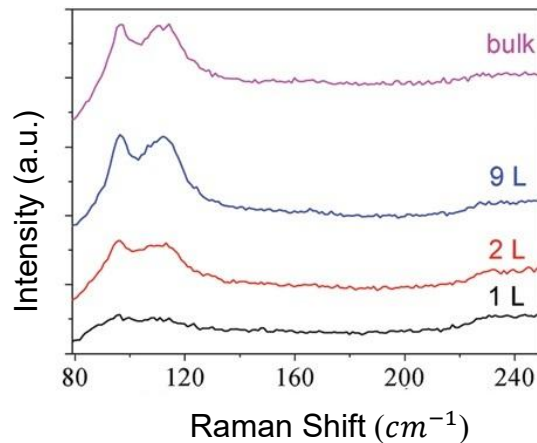


Figura 2.17: Espectros Raman obtidos para *flakes* de PbI₂ com uma camada (1L), duas camadas (2L), nove camadas (9L) e cristal. Adaptada da referência [21].

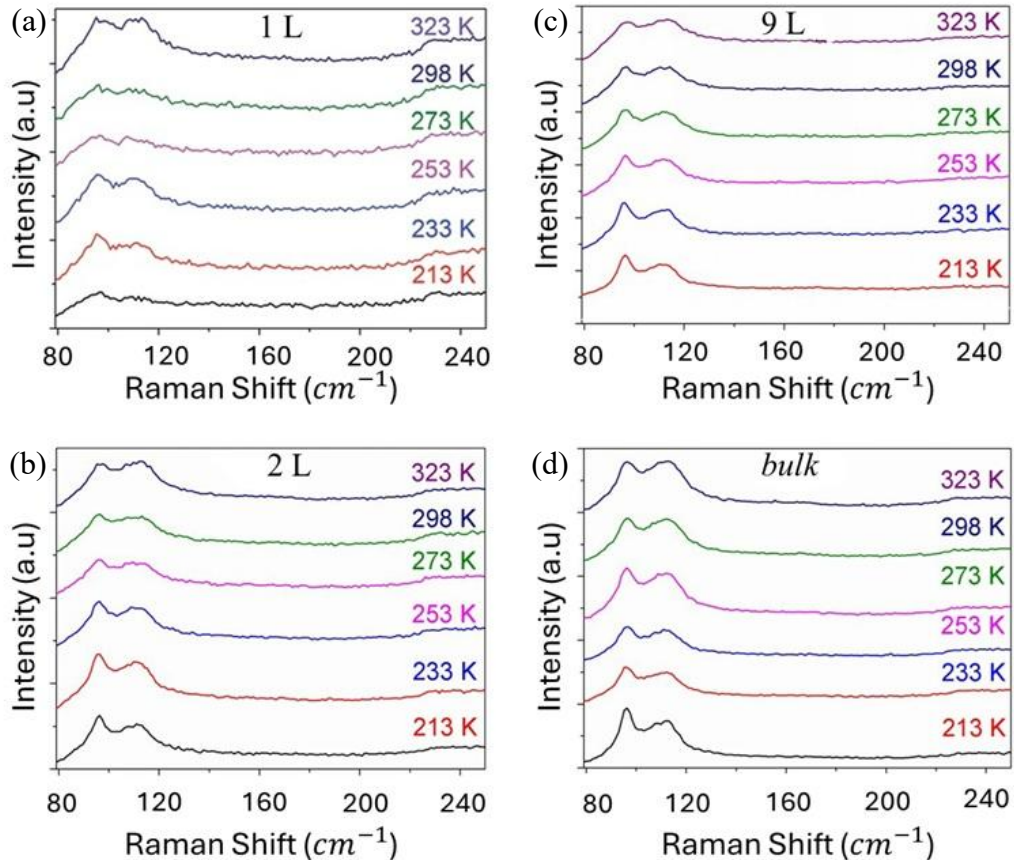


Figura 2.18: Espectros Raman em função da temperatura para os *flakes* com (a) uma (b) duas (c) nove camadas e (d) o cristal de PbI₂. Adaptada da referência [21]

Yagmurcukardes *et al.* [23] investigaram as propriedades eletrônicas e vibracionais do PbI_2 , do cristal até uma monocamada, a partir de cálculos de primeiros princípios baseados em DFT. Aqui vamos nos ater à discussão referente aos modos E_g e A_{1g} , que são os modos ativos em Raman. De acordo com suas previsões, a frequência dos modos E_g e A_{1g} do PbI_2 apresenta uma dependência com o número de camadas. A frequência do modo A_{1g} apresenta a mudança, indo de $87,6 \text{ cm}^{-1}$ numa monocamada para $101,1 \text{ cm}^{-1}$ para o cristal. Enquanto o modo E_g apresenta um deslocamento, indo de $68,5 \text{ cm}^{-1}$ numa monocamada para $75,8 \text{ cm}^{-1}$ no cristal. Esse efeito foi atribuído principalmente ao amortecimento das vibrações atômicas devido às interações de *van der Waals* entre as camadas. Para o limite de poucas camadas, a contribuição para as vibrações pelas interações de *van-der-Waals* se origina entre as camadas vizinhas mais próximas e se concentram principalmente no centro da amostra.

A Figura 2.19 mostra o cálculo da evolução da posição dos modos E_g e A_{1g} em função do número de camadas. Vale ressaltar que os deslocamentos dos modos não foram observados experimentalmente por Zhong *et al.* [21].

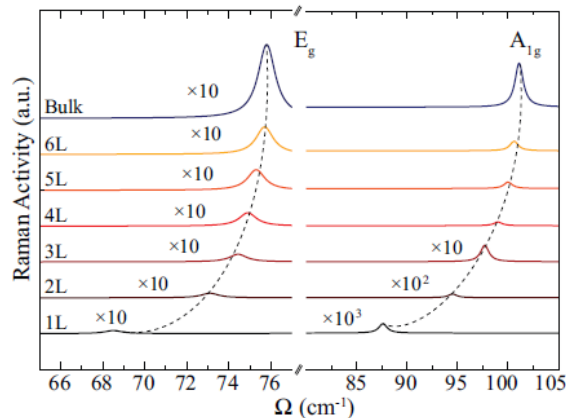


Figura 2.19: Espectro Raman para diferentes números de camadas dos modos E_g e A_{1g} . Adaptada da referência [23].

Eles também investigaram a dependência da intensidade dos modos Raman em função do número de camadas. Ambos os modos possuem um aumento de intensidade com o aumento do número de camadas. Segundo Yagmurcukardes *et al.* [23] ao se analisar a razão entre as intensidade dos modos $I_{A_{1g}}/I_{E_g}$, apenas no limite de monocamada a intensidade do modo A_{1g} é muito menor do que a intensidade do modo E_g , ou seja, $\frac{I_{A_{1g}}}{I_{E_g}} < 1$. Isso indica que a adição de camadas ao material possui maior interferência na atividade do modo A_{1g} . Eles deram uma explicação através de uma análise dos tensores Raman para esses dois modos. Os tensores Raman serão discutidos no capítulo 3 com maior ênfase. O tensor Raman do modo A_{1g} possui

uma contribuição fora do plano de sua derivada da polarizabilidade portanto, a adição de camadas no cristal contribui para o aumento das constantes dielétricas dentro do plano ϵ_l e fora do plano ϵ_o . Na Tabela 2.4 mostramos os valores previstos para as frequências dos modos E_g e A_{1g} no limite de 1 até 6 camadas e os valores calculados para a razão de intensidade. No entanto, o aumento da constante dielétrica fora do plano influencia apenas a atividade do modo A_{1g} . Isso significa que é possível fazer uma relação entre o número de camadas e a razão de intensidade entre os modos Raman A_{1g} e E_g . Na Figura 2.22 (a) mostramos os deslocamentos das frequências e na Figura 2.20 (b) mostramos a razão de intensidade entre os modos A_{1g} e E_g em função do número de camadas.

Tabela 2.4 – Posições calculadas para as frequências dos modos E_g e A_{1g} e suas respectivas razões de intensidade obtidos por Yagmurcukardes *et al.* [23].

Número de Camadas - PbI_2	E_g (cm^{-1})	A_{1g} (cm^{-1})	$\frac{I_{A_{1g}}}{I_{E_g}}$
1L	68,5	87,6	0,1
2L	73,1	94,5	1,6
3L	74,4	97,7	4,3
4L	74,9	99,0	5,5
5L	75,3	100,0	6,3
6L	75,7	100,6	7,0
Cristal	75,8	101,1	11,9

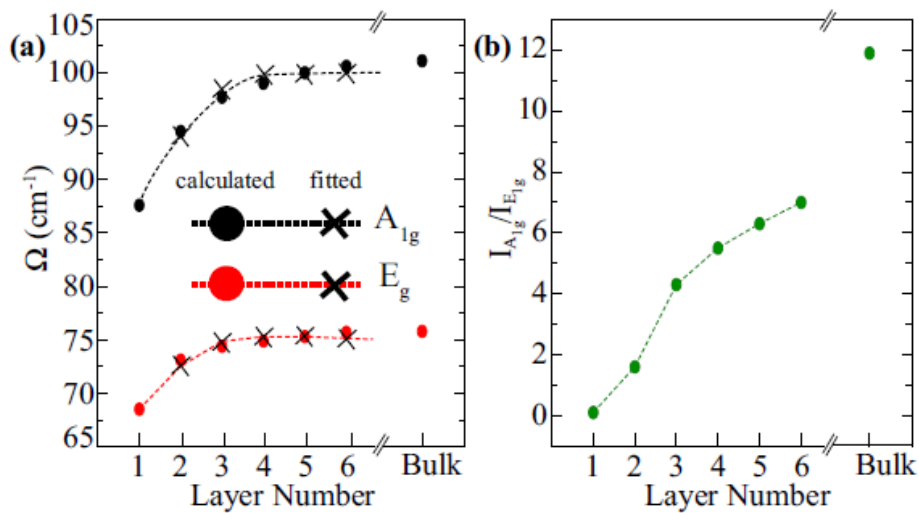


Figura 2.20: Dependência em função do número de camadas para (a) deslocamentos das frequências dos modos E_g e A_{1g} e (b) razão de intensidade entre os modos Raman E_g e A_{1g} em função do número de camadas. Adaptada de Ref. [23]

2.4. Estrutura Eletrônica

Diferentes métodos empregados são encontrados para o cálculo da estrutura de bandas do PbI_2 . Trabalhos mais antigos concentraram-se predominantemente no estudo do cristal de PbI_2 [47], [48]. Por outro lado, estudos mais recentes têm direcionado sua atenção para o cálculo da estrutura de bandas para, monocamadas [12], [23], [49], bicamadas [22], e a presença de defeitos na estrutura tridimensional do PbI_2 [50], [51].

Robertson [48] apresenta um estudo da dispersão eletrônica do PbI_2 calculada a partir do método *Tight Binding*. Esse método consiste numa combinação dos orbitais atômicos (LCAO, do inglês, *Linear Combinations of Atomic Orbitals*) dos átomos de Pb e I para compor a estrutura eletrônica do material. A configuração dos orbitais de valência para o Pb ($6s^2 6p^2$) e para o I ($5s^2 5p^5$) deram origem à dispersão eletrônica mostrada na Figura 2.21, onde é destacado alguns cortes em direções de mais alta simetria da ZB. O menor *gap* de energia é observado na superfície da ZB, no ponto A, entre as bandas 1^+ e 3^- . A atribuição de cada banda (1^\pm , 2^\pm , 3^\pm) diz respeito as regras de seleção para as transições de dipolo permitidas. Valores obtidos através de medidas de reflectância por Gähwiller *et al.* [7] mostraram uma transição excitônica em aproximadamente $2,5 \text{ eV}$, associada ao *gap* do cristal de PbI_2 .

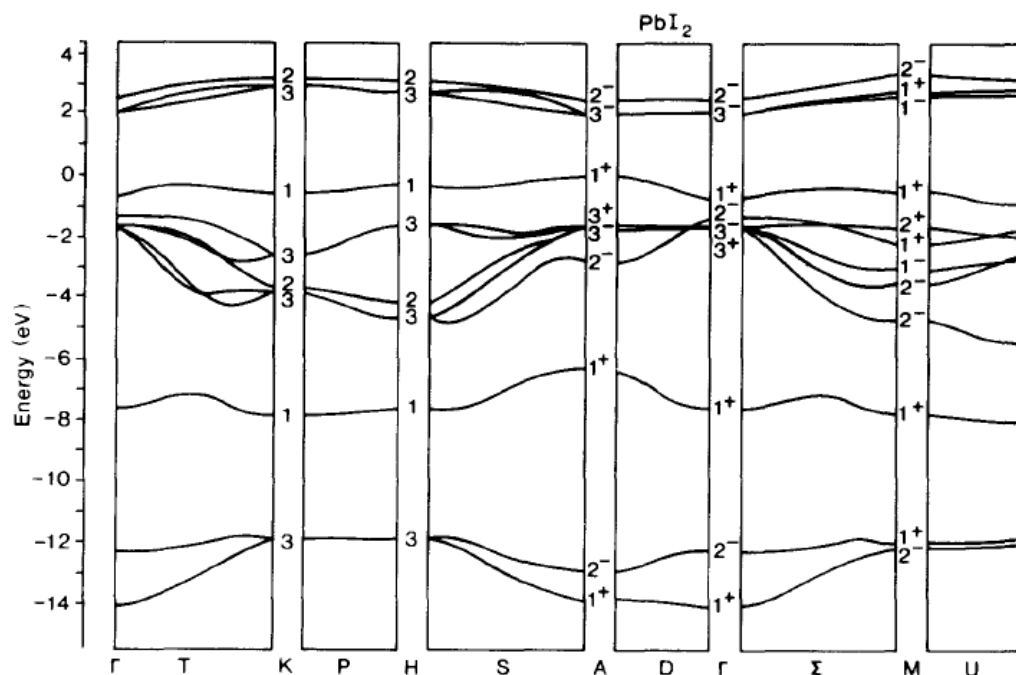


Figura 2.21: Estrutura de bandas eletrônicas do PbI_2 calculadas a partir do método *Tight Binding*. Adaptada da referência [48].

A Figura 2.22 mostra a densidade de estados (DOS) obtida por Robertson [48] comparada com os resultados de Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X (XPS) e Espectroscopia de Fotoelétrons por Ultravioleta (UPS). Eles encontraram uma boa concordância entre os dados experimentais e seus cálculos teóricos. Eles propuseram que a configuração da banda de valência se deve a uma combinação dos orbitais tipo s do Pb e dos orbitais tipo p (p_x , p_y e p_z) dos átomos de Pb e I. Quanto a configuração da banda de condução, eles sugeriram que é formada, em sua maioria, por orbitais do tipo p do Pb, possuindo pequenas contribuições dos orbitais p do I.

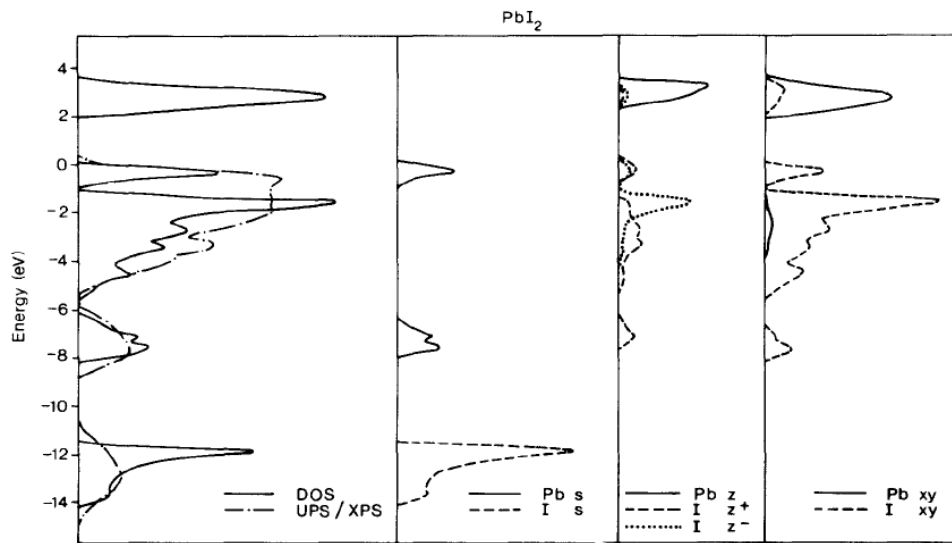


Figura 2.22: Densidade de estados do PbI_2 comparado com dados de XPS e UPS. [48]

Yagmurcurkardes et al. [23] determinaram que o PbI_2 possui uma transição de *gap* direto no cristal para *gap* indireto no limite de bicamada e monocamada [49], [45]. Eles mostraram uma investigação das propriedades eletrônicas do PbI_2 do cristal até uma monocamada, a partir de um estudo de cálculos de primeiros princípios baseados em DFT. Na Figura 2.23 mostramos uma representação da primeira zona de Brillouin para o cristal de PbI_2 , onde alguns pontos e direções de mais alta simetria estão indicados, e na Figura 2.24 mostramos a estrutura de bandas para o cristal de PbI_2 até o limite de uma monocamada, obtidas por Yagmurcurkardes *et al.* [23].

Eles propuseram que o cristal de PbI_2 possui um *gap* direto que, ambos localizados no ponto A, no centro da superfície da ZB. A medida em que o número de camadas decresce, até o limite de uma monocamada, os pontos A, H e L da ZB se dobram sobre os pontos Γ , K e M,

dessa forma, as direções A-H e A-L se projetam sobre as direções Γ -K e Γ -M, respectivamente. Nesse caso, no limite de bicamada e uma única monocamada o PbI_2 eles determinaram um *gap* indireto que ocorre entre o CBM no ponto Γ e o VBM localizado ao longa da direção M- Γ . Eles calcularam para a estrutura de bandas levaram em consideração o acoplamento spin-orbita (SOC, do inglês, *Spin Orbit Coupling*) e funcional Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE). Os valores encontrados por Yagmurcukardes *et al.* [23] para as energias de *gap* variam de 2,07 eV para o cristal até 2,65 eV para a monocamada.

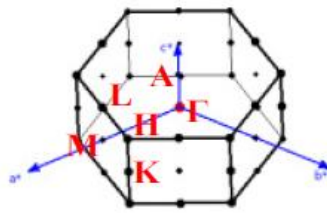


Figura 2.23: Primeira zona de Brillouin para um rede hexagonal, pontos e linhas de alta simetria destacadas. [23]

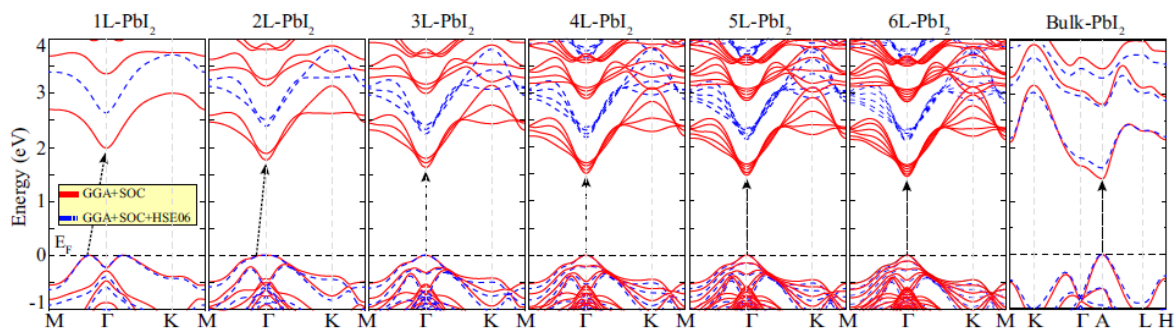


Figura 2.24: Evolução da estrutura eletrônica de uma monocamada até o *cristal* de um cristal de PbI_2 . Linhas vermelhas e azuis representam a estrutura de bandas calculada considerando diferentes funcionais. [23]

Eles definiram que os orbitais que compõem a VBM do PbI_2 possuem um forte acoplamento entre camadas [12], que foi atribuído principalmente devido à posição em que cada átomo de I se encontra entre os seus átomos vizinhos. A transição de *gap* encontrada no PbI_2 se deve principalmente aos orbitais tipo p_z do I, enquanto numa monocamada de PbI_2 a VBM é composta principalmente por orbitais do tipo p_x e p_y do I e orbitais tipo s do Pb. Eles mostraram que numa bicamada, os orbitais do tipo p_z do I hibridizam parcialmente os seus orbitais p_x e p_y . No limite de 3 ou mais camadas, os orbitais p_x e p_y se hibridizam completamente, se transformando em orbitais do tipo p_z , originando a transição de *gap* indireto para direto.

2.5. Reflectância e Fotoluminescência

Acunã *et al.* [52] apresenta um estudo feito em filmes finos de PbI_2 obtidos a partir da técnica de *spin-coating*, com amostras com amostras de espessuras de 50 - 100 nm.. Na Figura 2.25 são mostradas a reflectância e transmitância na faixa espectral de 350-600 nm, para as duas amostras, nomeadas DT35 (7000 r.p.m. e 35 s) e SS600 (6000 r.p.m. e 25s), obtidas em diferentes velocidade de rotação da amostra e tempos de deposição.

Eles observaram que os filmes finos possuem alta transmitância, da ordem de 70% e ambas as amostras apresentam um início de absorção por volta 520 nm. Nas Figuras 2.26(a)-(b) são mostrados o coeficiente de absorção e os *plot* de Tauc [53]. Os valores 2,43 eV e 2,36 eV para as amostras DT35 e SS600, respectivamente. Eles observaram uma diminuição do gap para filmes com espessura maior.

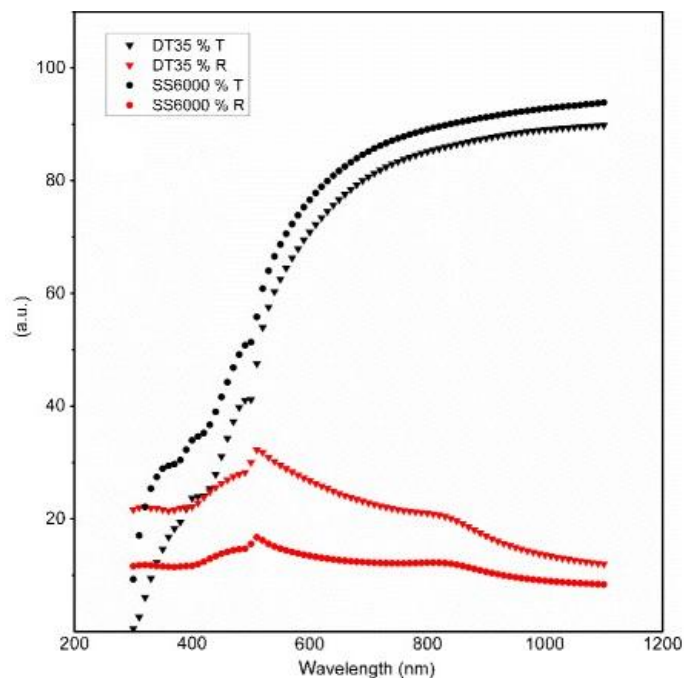


Figura 2.25: Transmitância e reflectância para os filmes de PbI_2 para duas configurações de preparação DT35 (7000 r.p.m. e 35 s) e SS600 (6000 r.p.m. e 25 s). [52]

A presença de defeitos em semicondutores possui grande influência sobre suas propriedades eletrônicas. Chen *et al.* [12] apresenta em seu trabalho um cálculo teórico feito para a energia de formação (E_f) de defeitos intrínsecos de vacâncias de I (V_I). Eles obtiveram valores relativamente baixos e da ordem de algumas dezenas de meV. Esses baixos valores encontrados para E_f sugerem uma fraca interação entre os átomos Pb – I.

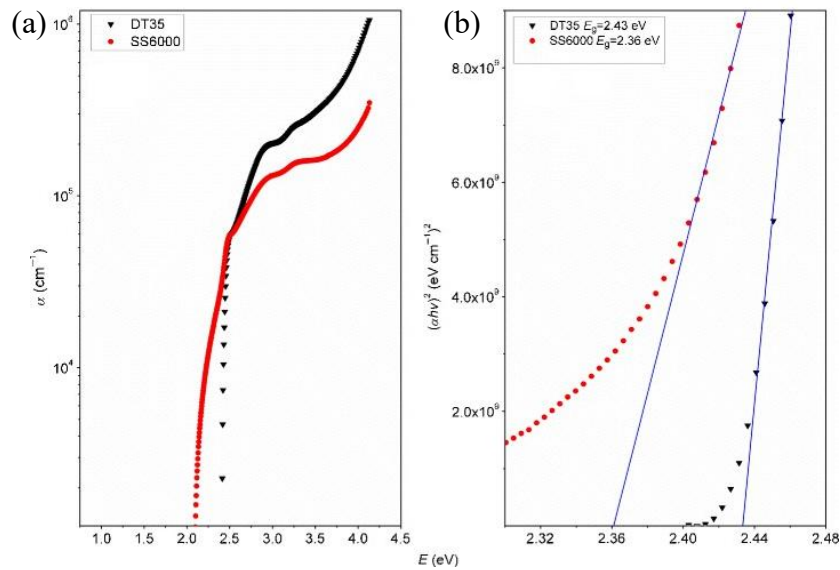


Figura 2.26: (a) Coeficiente de absorção calculado e (b) *Plot* Tauc para o cálculo do *bandgap* das amostras DT35 (7000 r.p.m. e 35 s) e SS600 (6000 r.p.m. e 25 s). [52]

Dessa forma, o PbI₂ pode ser visto como um material bastante susceptível a defeitos. Golovynskiy *et al.* [51], que apresentam uma investigação teórica e experimental sobre defeitos em cristais de PbI₂. As amostras utilizadas por Golovynskiy *et al.* [51] foram obtidos por exfoliação mecânica de um único cristal de PbI₂. Na Figura 2.27(a) é mostrada a imagem de elétrons retroespalhados para uma amostra com espessura entre 5-10 μm , que possui faces cristalinas clivadas. A Figura 2.29(b) mostra uma imagem da amostra com espessura entre 2-5 μm , possuindo um formato mais regular com faces cristalinas planas. Ambas as amostras foram depositadas em substrato de silício com uma camada de óxido em cima. A Figura 2.27(c) mostra mapas obtidos por medidas de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

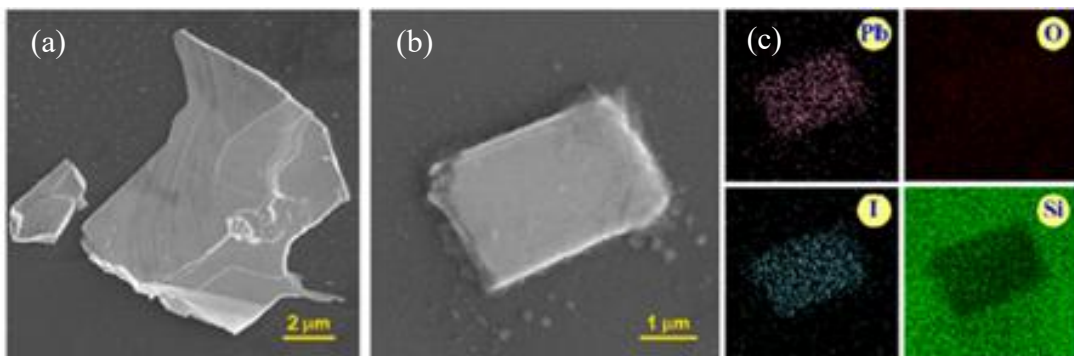


Figura 2.27: Imagem de elétrons retroespalhados para amostra com espessura entre (a) 5-10 μm . (b) 2-5 μm . (c) Mapas obtidos a partir da seleção das linhas de emissão para o Pb, I, O e Si. Adaptada da referência [51].

Eles obtiveram os mapas a partir da seleção das linhas de emissão para o chumbo, iodo, oxigênio e silício, para a amostra com faces cristalinas mais planas (Figura 2.27(b)). Eles obtiveram pelas análises de EDS uma razão de 1:1,9 entre os átomos de chumbo e iodo, apresentando uma composição química menor que a proporção estequiométrica. Eles concluíram que cerca de 2% do sinal do oxigênio observado nos mapas advém da própria amostra, que indica a presença de oxigênio na estrutura cristalina.

Eles propuseram a existência de defeitos do tipo V_I , vacâncias de Pb (V_{pb}), substituições de I por oxigênio (O_I) e substituições de I por Pb (I_{pb}). Na Figura 2.28(a) é mostrado o espectro de fotoluminescência à temperatura ambiente obtido para um cristal de PbI_2 , com as energias de excitação acima (3,06 eV) e abaixo (2,33 eV) do *gap* eletrônico do material. Eles ajustaram o espectro com energia de excitação de 3,06 eV com três funções Lorentzianas, centradas em 2,435 eV (X_F), 2,407 eV (X_{B1}) e 2,353 eV (X_{B2}). Enquanto o espectro obtido com energia de excitação de 2,33 eV foi ajustado com duas funções Lorentzianas centradas em 2,19 eV (X_{B3}) e 2,04 eV (X_{B4}). A intensidade do espectro obtido com energia de excitação abaixo do *gap* do material é até duas vezes menor se comparado com o espectro obtido com energia acima do *gap* do material. Na Figura 2.28(b) é mostrado um esquema de diagrama de bandas para as transições eletrônicas envolvidas nos processos de fotoluminescência do PbI_2 . As transições foram justificadas de acordo com os cálculos de DFT, que são apresentadas na Figura 2.29(a)-(e), uma representação dos defeitos, a estrutura de bandas e a DOS obtidas por Golovynskyi *et al.* [51] para cada defeito.

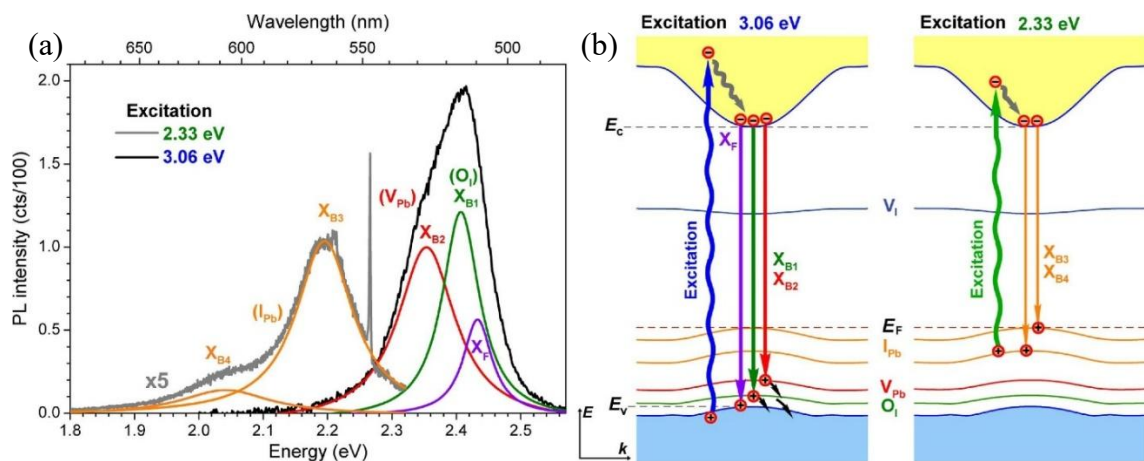


Figura 2.28: (a) Espectros obtidos para um cristal multicamada de PbI_2 com energias de excitação acima (3,06 eV) e abaixo (2,33 eV) do *gap* eletrônico. (b) Diagrama de bandas esquematizando as transições eletrônicas envolvidas nos processos de fotoluminescência.

[51].

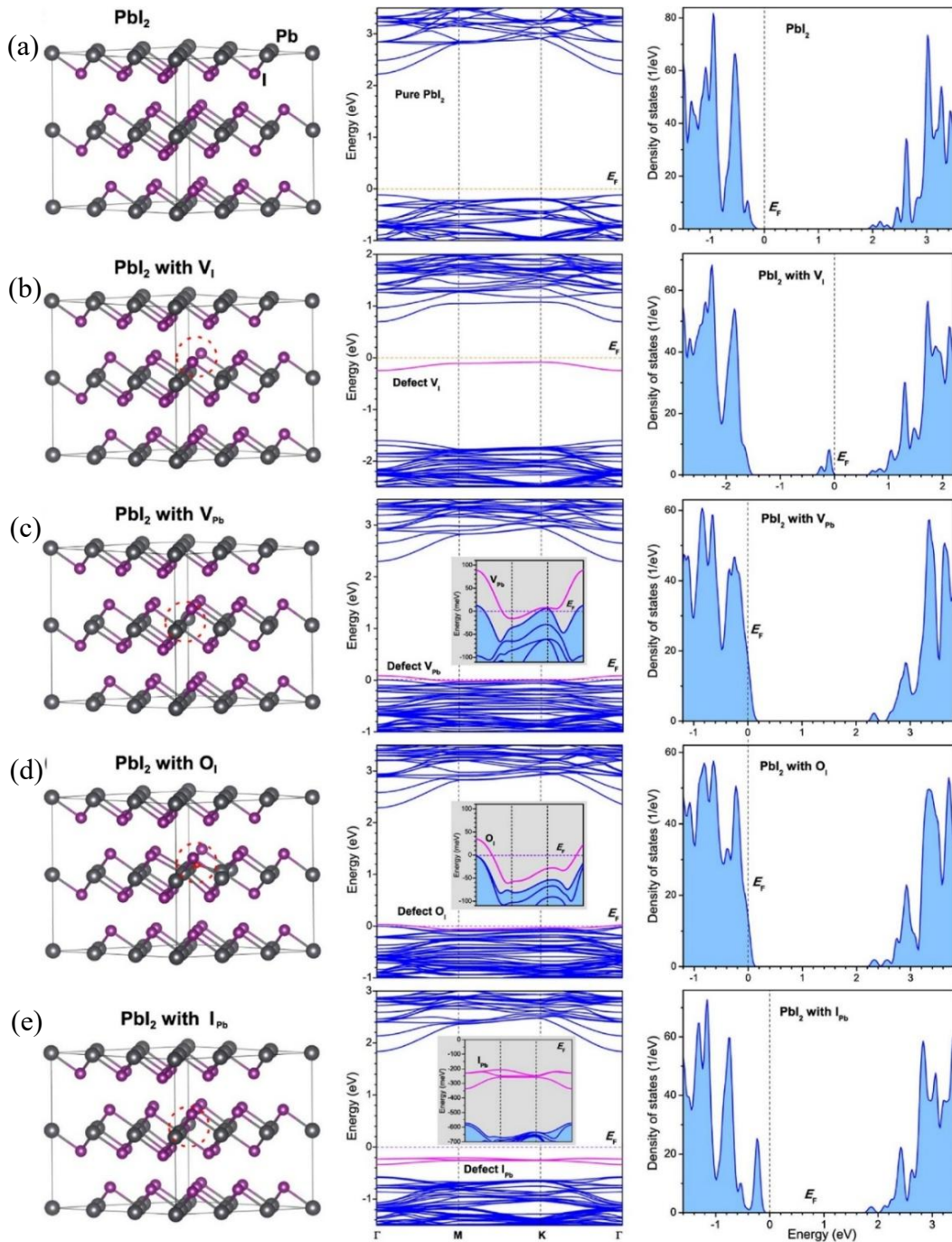


Figura 2.29: Estrutura cristalina, estrutura de bandas e DOS para (a) PbI_2 sem defeitos. (b) V_I (c) V_{Pb} (d) O_I e (e) I_{Pb} . [51]

Eles calcularam que um defeito do tipo O_I introduz um nível aceitador raso, localizado logo acima da banda de valência com energia igual a $E_V + 33$ meV, onde E_V representa o nível preenchido do topo da banda de valência. Ao compararem com os resultados experimentais, eles obtiveram uma diferença espectral média entre os níveis X_F e X_{B1} de 30 meV. Por isso, eles associaram essa emissão à recombinação radiativa entre a banda de condução e o nível criado pelos defeitos do tipo O_I .

Eles também observaram que os defeitos do tipo V_{Pb} também introduzem um nível aceitador raso, com valor de energia de $E_V + 79$ meV. Eles propuseram que esse nível é independente da orientação de spin dos elétrons, que sugere que esse nível é normalmente ocupado em temperatura ambiente. Eles encontraram que a diferença espectral média entre os níveis X_F e X_{B2} foi de 82 meV e por isso essa emissão é atribuída à recombinação radiativa entre a banda de condução e o nível criado pelos defeitos do tipo V_{Pb} . Ambos os defeitos deslocam a energia de Fermi (E_F) para baixo.

Os defeitos do tipo I_{Pb} dão origem dois níveis de defeitos, localizados em $E_V + 232$ e 351 meV, respectivamente. A diferença espectral média encontrada entre os níveis X_F e X_{B3} e X_{B4} foram de 245 e 395 meV, respectivamente, e por isso essas emissões são atribuídas à recombinação radiativa entre a banda de condução e os níveis criados pelos defeitos do tipo I_{Pb} . De acordo com os seus cálculos para a estrutura de banda e DOS, os defeitos do tipo V_I criam níveis de energia localizados aproximadamente em $E_V + 1.6$ eV, que aumentam a E_F . Eles mostraram que esse nível possui uma baixa população à temperatura ambiente e que a emissão devido a esse defeito não é observada nos espectros PL apresentados.

Toulouse *et al.* [45] também investigaram a fotoluminescência (PL) de cristais com diferentes número de camadas, obtidos por exfoliação mecânica. Na Figura 2.30(a) são apresentadas as medidas de reflectância para cada amostra, enquanto a Figura 2.30(b) exibe os espectros de PL para algumas amostras obtidas por eles.

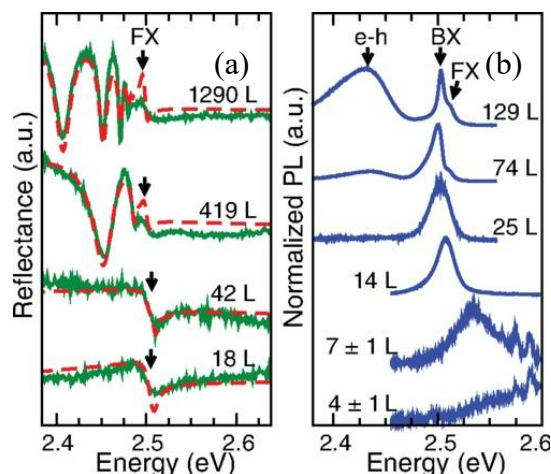


Figura 2.30: (a) Reflectância e (b) fotoluminescência das amostras com diferente números de camadas. [45].

As medidas de reflectância foram realizadas utilizando uma lâmpada de tungstênio-halogênio a uma temperatura de 77 K. Os espectros de PL foram obtidas utilizando a energia de

excitação de 2,60 eV e temperatura de 4,5 K. O número de camadas foi estimado a partir de medidas de AFM, considerando uma espessura de 7 Å por camada. As flechas nas medidas de reflectância correspondem ao *gap* do material, identificados por *FX*. As ondulações observadas para as amostras com 1290 camadas e 419 camadas se devem a efeitos de interferência por múltiplas reflexões, também chamadas de oscilações de Fabry-Pérot. A medida de PL para a amostra mais espessa apresenta três picos. Eles atribuíram ao pico de maior energia à recombinação de excítons livres (*FX*) e aos outros dois picos, aqui denominados *e-h* e *BX* são associados a impurezas. A intensidade dos picos devido as impurezas decresce de forma mais rápida em comparação ao pico *FX*. Além disso, eles também notaram que amostras mais espessas não apresentam um deslocamento significativo do pico de emissão para energias maiores (*blueshift*). Apenas para as amostras menos espessas (7L e 4L) esse deslocamento é observado. Nesses espectros também são observados dois picos igualmente espaçados que são atribuídos aos modos normais de vibração E_u e A_{2u} .

3. Espectroscopia Raman e Microscopia de Força Atômica

3.1. Espalhamento Raman

O efeito Raman é o espalhamento inelástico da luz, que ocorre quando um feixe de luz monocromática interage com a matéria. No espalhamento elástico, a luz espalhada tem a mesma frequência da luz incidente. Entretanto, a frequência da luz espalhada no espalhamento inelástico é maior ou menor do que a luz incidente. Essa diferença se deve a criação ou a aniquilação de uma excitação no material como, por exemplo modo normal de vibração do material, também chamado de fônon. Esse capítulo se inicia com uma breve introdução sobre a teoria clássica do espalhamento Raman, e depois, os aspectos quânticos desse efeito. No fim da seção sobre espectroscopia Raman apresentamos os equipamentos e detalhes experimentais utilizados para a realização das medidas de espectroscopia Raman e fotoluminescência. No final do capítulo é apresentada uma breve descrição da teoria da microscopia de força atômica (AFM).

3.1.1. Descrição Clássica

O efeito Raman está relacionado com o momento de dipolo induzido pelo campo elétrico \vec{E} da radiação incidente. Vamos considerar uma luz monocromática com campo elétrico \vec{E} descrito por uma onda eletromagnética plana dada por [54]:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega_0 t), \quad (3.1)$$

Onde \vec{k}_0 é o vetor de onda e ω_0 é a frequência da luz incidente. O momento de dipolo elétrico \vec{P} induzido é dado por:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{\chi} \vec{E}(\vec{r}, t), \quad (3.2)$$

em que $\vec{\chi}(\omega_0)$ é o tensor de segunda ordem da susceptibilidade elétrica do meio, que depende da frequência da radiação incidente e das distâncias interatômicas e, por sua vez, das vibrações do material.

Os modos normais de vibração podem ser escritos em termos de uma coordenada generalizada $\vec{Q}^k(\vec{r}, t)$, como uma oscilação harmônica em torno de uma posição de equilíbrio Q_0 , dada por:

$$\vec{Q}^k(\vec{r}, t) = Q_0 \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_k t), \quad (3.3)$$

em que, ω_k é a frequência de oscilação. Considerando um regime de pequenas vibrações, o tensor de susceptibilidade elétrica pode ser expandido em série de Taylor em função da coordenada Q^k , em torno da posição de equilíbrio Q_0 :

$$\vec{\chi}(\omega_0, \vec{Q}) = \vec{\chi}_0(\omega_0) + \left(\frac{\partial \vec{\chi}}{\partial Q^k} \right)_0 \vec{Q}^k(\vec{r}, t). \quad (3.4)$$

Substituindo as equações (3.1) e (3.4) na equação (3.2) e desprezando os termos de ordem dois ou superiores, temos:

$$\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t) = \vec{\chi}_0 \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \vec{\chi}}{\partial Q^k} \right)_0 Q^k(\vec{r}, t) \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega_0 t). \quad (3.5)$$

O primeiro termo da equação (3.5) representa o vetor polarização oscilando com a mesma frequência da luz incidente e dá origem ao espalhamento elástico, chamado espalhamento Rayleigh. O segundo termo da equação (3.5), que corresponde a polarização induzida pode ser reescrito como:

$$\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \vec{\chi}}{\partial Q^k} \right)_0 Q_0 \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_k t) \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega_0 t). \quad (3.6)$$

Usando a relação $2 \cos a \cos b = \cos(a + b) + \cos(a - b)$, a equação (3.6) pode ser reescrita por:

$$\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \vec{\chi}}{\partial Q^k} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 \times [\cos((\vec{k}_0 + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_0 + \omega_k)t) + \cos((\vec{k}_0 - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_0 - \omega_k)t)]. \quad (3.7)$$

A polarização induzida é composta por dois termos que se diferenciam da luz incidente produzindo luz com frequências maior $\omega_0 + \omega_k$ e vetor de onda $\vec{k}_0 + \vec{q}$ e uma luz com frequência menor $\omega_0 - \omega_k$ e vetor de onda $\vec{k}_0 - \vec{q}$. O espalhamento inelástico da luz ou

comumente dito, espalhamento Raman, leva o nome de seu descobridor, Sir Chandrasekhara Raman [55]. O termo que corresponde ao valor de maior frequência é denominado espalhamento Raman anti-Stokes e o termo que corresponde ao espalhamento com frequência menor é denominado espalhamento Raman Stokes. Como exemplo, na Figura 3.1 é mostrado o espectro Raman da molécula de tetracloreto de carbono (CCl_4), onde é possível observar os espalhamentos Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes.

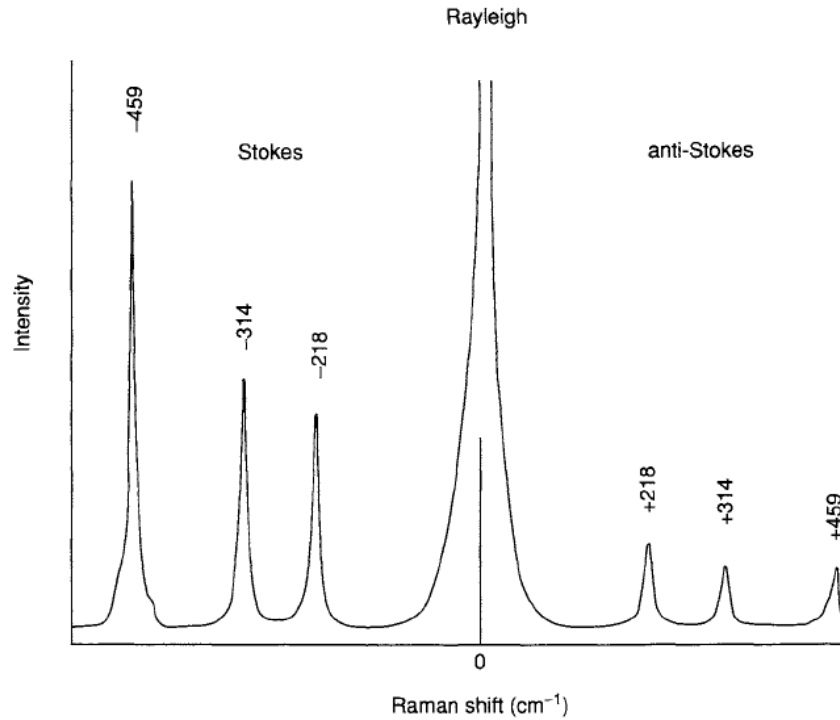


Figura 3.1: Espectro Raman da molécula de CCl_4 . [56]

Classicamente seria esperado que a intensidade das bandas Stokes e Anti-Stokes fossem iguais para o espectro Raman. No entanto, como podemos observar pela Figura 3.1, a intensidade das bandas Stokes é maior do que para as bandas Anti-Stokes. Esse efeito se deve ao fato de que a intensidade de cada banda está relacionada com a população de fônons do material, que obedece a distribuição de Bose-Einstein, onde a razão entre as intensidades Anti-Stokes e Stokes é dada por:

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\omega_0 + \omega_k}{\omega_0 - \omega_k} \right)^4 e^{-hc\omega_k/k_B T}, \quad (3.8)$$

em que, h é a constante de Planck, c a velocidade da luz, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura. De acordo com a equação (3.8), a razão de intensidade Anti-Stokes/Stokes decai

rapidamente com ω_k . Portanto, à temperatura ambiente, a intensidade das bandas Stokes são maiores do que das bandas Anti-Stokes.

Vale ressaltar que o espalhamento Raman ocorre quando que a derivada da susceptibilidade elétrica com relação a um modo normal de vibração na posição de equilíbrio é não nula, ou seja:

$$\left(\frac{\partial \vec{\chi}}{\partial Q^k}\right)_0 \neq 0. \quad (3.9)$$

Desse modo, é conveniente definir o chamado tensor Raman \vec{R}^k . Cada componente do tensor \vec{R}_{ij}^k pode ser modulada por um modo normal de vibração de coordenada Q^k de forma que podemos escrever o tensor Raman como:

$$\vec{R}_{ij}^k = \begin{pmatrix} R_{xx}^k & R_{xy}^k & R_{xz}^k \\ R_{yx}^k & R_{yy}^k & R_{yz}^k \\ R_{zx}^k & R_{zy}^k & R_{zz}^k \end{pmatrix}, \quad (3.10)$$

em que, as componentes Raman são definidas por:

$$R_{ij}^k = \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q^k}\right)_0. \quad (3.11)$$

Uma importante regra de seleção para o espalhamento Raman, que deve ser obedecida é a conservação de momento, dada pela relação $\hbar \vec{k}_i = \hbar \vec{k}_s \pm \hbar \vec{q}$. A Figura 3.3 é mostra os diagramas vetoriais referentes aos vetores de onda envolvidos no processo Stokes e Anti-Stokes.

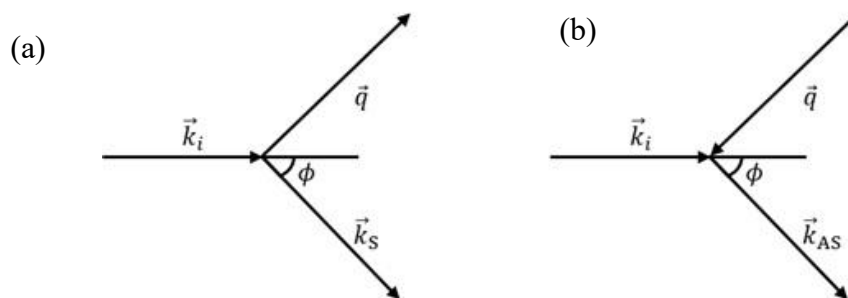


Figura 3.3: Diagramas vetoriais para os vetores de onda envolvidos no espalhamento (a) Stokes e (b) Anti-Stokes. Aqui $\vec{k}_i \approx \vec{k}_s \approx \vec{k}_{AS}$, e $\vec{q} \approx 2k_i \sin \phi/2$.

Tipicamente, luz com comprimento de onda na faixa visível do espectro eletromagnético (~ 500 nm) possui um vetor de onda k da ordem de 10^5 cm^{-1} . O tamanho típico da primeira zona de Brillouin para um material é dado por π/a , onde a é o parâmetro de rede desse material, e da ordem $\sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$. Isso significa que a luz visível só consegue interagir com fônons que estão muito próximos ao centro da zona de Brillouin, ou seja, quando $q \sim 0$, considerando o espalhamento Raman de primeira ordem.

A descrição clássica fornece uma boa descrição para as frequências do espectro Raman, no entanto, nenhuma informação pode ser obtida da dependência do espectro com a energia de excitação. Essa relação só pode ser obtida a partir da descrição quântica do processo, que será feita na seguinte seção.

3.1.2. Descrição Quântica

A descrição quântica do espalhamento Raman foi introduzida em 1963 por R. Loudon [57], usando o formalismo da teoria de perturbação dependente do tempo. A teoria da perturbação utiliza o conceito de elétrons, fótons e fônons. Os processos de criação e aniquilação de fônons e absorção/emissão de fótons, são descritos a partir da taxa de probabilidade de transição entre estados quânticos. Como o espalhamento Raman é um processo que envolve três etapas, a intensidade do espalhamento por ser obtida por teoria da perturbação dependente do tempo de terceira ordem. A teoria de perturbação desenvolve um Hamiltoniano dado por:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_R + \mathcal{H}_{e-r} + \mathcal{H}_{e-f}. \quad (3.12)$$

em que, os termos \mathcal{H}_M e \mathcal{H}_R representam o Hamiltoniano não perturbado e é dado pelos Hamiltonianos do meio material e do campo de radiação, respectivamente. Os termos \mathcal{H}_{e-r} e \mathcal{H}_{e-f} , representam a perturbação do sistema, e correspondem aos Hamiltonianos de interação elétron-radiação e elétron-fônon, respectivamente. Na Figura 3.2 é mostrado o diagrama de Feynman para um processo de espalhamento inelástico de luz. Os espalhamentos Stokes e Anti-Stokes são mostrados no diagrama, respectivamente, onde cada vértice corresponde a uma perturbação dependente do tempo no sistema.

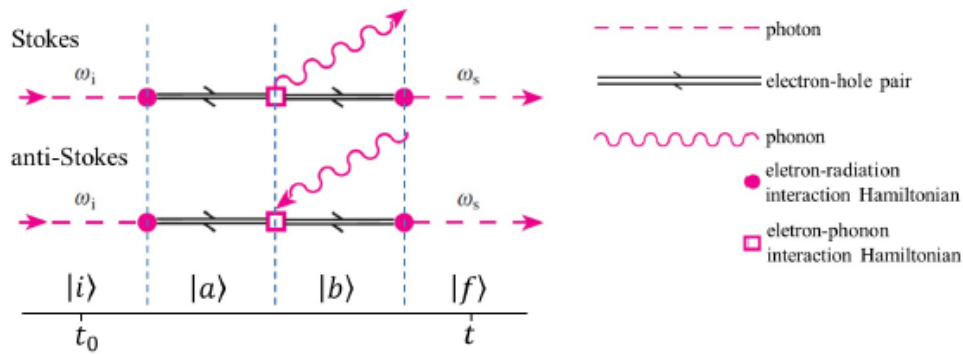


Figura 3.2: Diagrama de Feynman para os espalhamentos Stokes e Anti-Stokes. Adaptada da referência [58].

O espalhamento Stokes pode ser descrito da seguinte forma: um elétron num estado inicial $|i\rangle$ absorve um fóton incidente com energia $\hbar\omega_i$, resultando na criação de um par elétron-buraco e elevando o sistema a um nível intermediário $|a\rangle$, via interação \mathcal{H}_{e-r} . O elétron excitado é então espalhado, criando um fônon com energia $\hbar\omega_q$, via interação \mathcal{H}_{e-f} . Esse processo leva o sistema para outro estado intermediário $|b\rangle$, com energia $\epsilon_b = \epsilon_a - \hbar\omega_q$. Por fim, o par elétron-buraco se recombina via interação \mathcal{H}_{e-r} e um fóton com energia $\hbar\omega_s = \hbar\omega_i - \hbar\omega_q$, é emitido, levando o sistema para o estado final $|f\rangle$.

Os processos descritos acima podem ser caracterizados por um estado $|n_i, n_s, n_{ph}, \psi_e\rangle$, em que:

$$|i\rangle = |n_i, 0, 0, \psi_i\rangle, \quad (3.13)$$

$$|a\rangle = |n_{i-1}, 0, 0, \psi_a\rangle, \quad (3.14)$$

$$|b\rangle = |n_{i-1}, 0, 1, \psi_b\rangle, \quad (3.15)$$

$$|f\rangle = |n_{i-1}, 1, 1, \psi_f\rangle, \quad (3.16)$$

em que, n_i representa o número de fótons incidentes, n_s representa o número de fótons espalhados, n_{ph} é o número de fônon e ψ definem os diferentes estados eletrônicos.

A intensidade do espalhamento Raman pode ser calculada a partir da teoria de perturbação dependente do tempo de terceira ordem e é proporcional à:

$$I \propto \frac{d}{dt} \left| \langle f | e^{-\frac{i\mathcal{H}(t-t_0)}{\hbar}} | i \rangle \right|^2, \quad (3.17)$$

onde $e^{-\frac{i\mathcal{H}(t-t_0)}{\hbar}}$ é o operador evolução temporal. A equação (3.17) descreve a taxa de probabilidade de transição com que um sistema passa de um estado inicial $|i\rangle$ para um estado final $|f\rangle$ e é conhecida como a regra de ouro de Fermi. O termo de primeira ordem da teoria de perturbação, que representa o primeiro vértice para o espalhamento Stokes no diagrama de Feynman, contribui para a intensidade do espalhamento Raman da seguinte forma [58]:

$$\sum_{a,b} \frac{\langle a|\mathcal{H}_{e-r}|i\rangle}{[\hbar\omega_i - (\epsilon_a - \epsilon_i)]}, \quad (3.18)$$

onde ocorre a absorção de um fóton, mediado pela interação elétron-radiação. O termo de segunda ordem é obtido multiplicando a equação (3.18) ao termo que envolve a criação de um fônon (processo Stokes), mediado pela interação elétron-fônon[58]:

$$\sum_{a,b} \frac{\langle b|\mathcal{H}_{e-f}|a\rangle\langle a|\mathcal{H}_{e-r}|i\rangle}{[\hbar\omega_i - (\epsilon_a - \epsilon_i)][(\hbar\omega_i - \hbar\omega_q - (\epsilon_b - \epsilon_i))]} \quad (3.19)$$

Por fim, o termo de terceira ordem é obtido multiplicando a equação (3.19) ao termo que envolve a emissão de um fóton, mediado pela interação elétron-radiação [58], em que a intensidade da luz espalhada em função da energia de excitação E_i , é dada por:

$$I(E_i) \propto \sum_{a,b} \frac{\langle f|\mathcal{H}_{e-r}|b\rangle\langle b|\mathcal{H}_{e-f}|a\rangle\langle a|\mathcal{H}_{e-r}|i\rangle}{[\hbar\omega_i - (\epsilon_a - \epsilon_i)][(\hbar\omega_i - \hbar\omega_q - (\epsilon_b - \epsilon_i))][\hbar\omega_i - \hbar\omega_q - \hbar\omega_s]}, \quad (3.20)$$

em que o somatório é tomado sobre todos os estados intermediários $|a\rangle$ e $|b\rangle$. O último termo no denominador representa a conservação de energia global do processo Raman. Lembrando que $\hbar\omega_s = \hbar\omega_i - \hbar\omega_q$, esse termo se anula, e a equação (3.20) pode ser reescrita como [58]:

$$I(E_i) \propto \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f|\mathcal{H}_{e-r}|b\rangle\langle b|\mathcal{H}_{e-f}|a\rangle\langle a|\mathcal{H}_{e-r}|i\rangle}{[\hbar\omega_i - (\epsilon_a - \epsilon_i)][(\hbar\omega_i - \hbar\omega_q - (\epsilon_b - \epsilon_i))]} \right|^2 \delta(\hbar\omega_i - \hbar\omega_q - \hbar\omega_s). \quad (3.21)$$

Para o caso de um semicondutor, podemos definir $\epsilon_a - \epsilon_i = E_g$, onde E_g representa o *gap* de energia do semicondutor. Podemos observar que existem duas condições de ressonância. A primeira se dá quando a energia do fóton incidente é igual à diferença de energia entre os estados $|a\rangle$ e $|i\rangle$, ou seja, $\hbar\omega_i - (\epsilon_a - \epsilon_i) = E_g$. A segunda condição de ressonância se dá quando $\hbar\omega_i = E_g + \hbar\omega_q$, para o processo Stokes ou $\hbar\omega_i = E_g - \hbar\omega_q$, para o processo Anti-Stokes, ou

seja, quando a energia do fóton incidente é igual à energia do *gap* do semiconductor mais ou menos a energia do fônon, criado ou aniquilado. Esse efeito causa uma amplificação do sinal Raman do material analisado. Portanto, o efeito Raman ressonante está relacionado às transições eletrônicas dos materiais, o que nos permite obter informações sobre suas estruturas eletrônica e vibracional.

Em ambas as situações de ressonância, o denominador da equação (3.21) se anula, o que representaria uma situação não física. De forma a se evitar isso, precisamos considerar que os estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$ possuem tempos de vida finitos τ_a e τ_b . Assim, podemos reescrever a equação (3.20) levando em consideração duas constantes de amortecimento $\Gamma_a = \hbar/\tau_a$ e $\Gamma_b = \hbar/\tau_b$:

$$I(E_i) \propto A \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | \mathcal{H}_{e-r} | b \rangle \langle b | \mathcal{H}_{e-f} | a \rangle \langle a | \mathcal{H}_{e-r} | i \rangle}{[\hbar\omega_i - E_g + i\Gamma_a][\hbar\omega_i - (\hbar\omega_q + E_g) + i\Gamma_b]} \right|^2. \quad (3.22)$$

O processo iterativo mostrado nas equações (3.18), (3.19) e (3.20) pode ser usado para a obtenção da taxa de probabilidade de transição de diversos processos óticos, como o processo de fotoluminescência ou o espalhamento Raman de segunda ordem. Para isso, basta que se escolha o tipo certo de perturbação que media os processos de absorção ou emissão de fótons e criação e aniquilação de fônons.

3.1.3. Equipamentos

Nós apresentamos agora os equipamentos utilizados para a realização das medidas de espalhamento Raman e fotoluminescência. Todas as medidas Raman foram obtidas num espectrômetro HORIBA Jobin-Yvon T64000 do Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da UFMG. Esse espectrômetro possui duas configurações de operação, a primeira configuração é chamada *Single* que utiliza apenas um monocromador, e a segunda configuração é chamada Triplo, que tem três monocromadores. Nessa última configuração temos dois modos de operação: Triplo Aditivo e Triplo Subtrativo.

O conjunto dos dois primeiros monocromadores recebe o nome de pré-monocromadores e o último é nomeado de espectrógrafo. Cada monocromador é composto por uma grade de difração de 1800 linhas/mm e dois espelhos côncavos. A Figura 3.4 mostra um diagrama do espectrômetro T64000. Na configuração *Single*, a luz espalhada pela amostra é diretamente

enviada para o espectrógrafo, no caso, entra diretamente no terceiro estágio (MONO 3). Nessa configuração obtemos a melhor relação de sinal para ruído, já que possui o menor caminho óptico, mas há a necessidade de se usar filtros *Notch* ou *Edge*. Usualmente, os filtros *Edge* possuem uma largura de corte de cerca de 100 cm^{-1} , o que impede obter o sinal Raman em regiões de abaixo desse valor. Alguns filtros *Super Notch* possuem largura de banda por volta de 30 cm^{-1} , possibilitando medir até menores valores de número de onda..

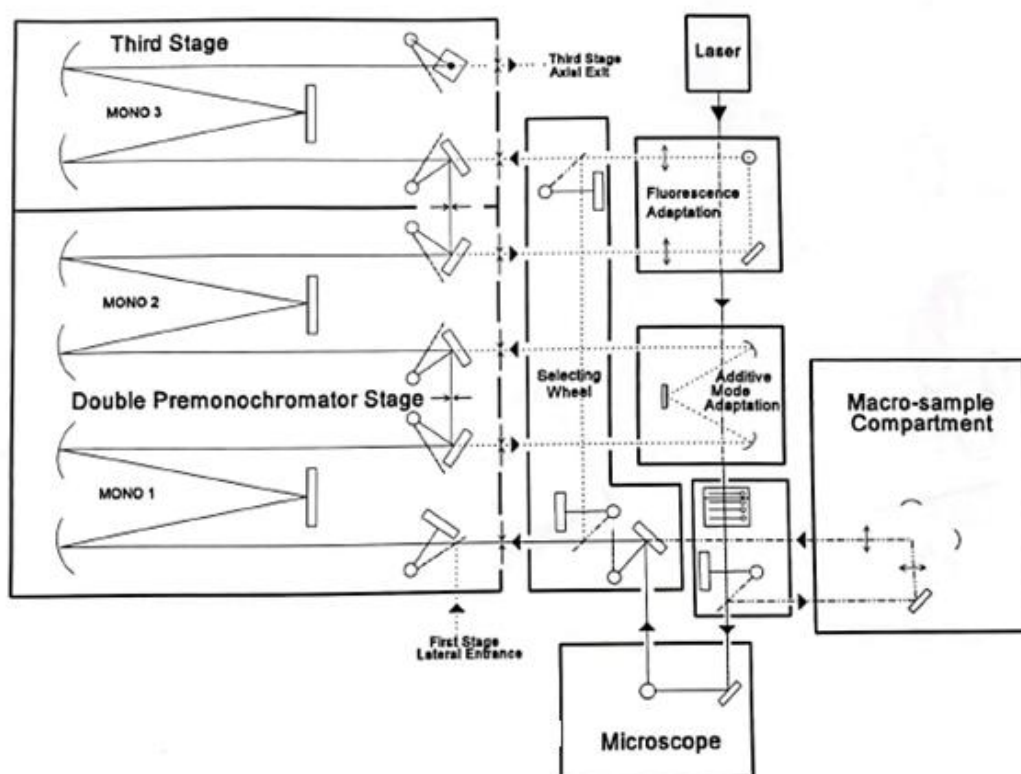


Figura 3.4: Diagrama do espectrômetro Horiba - Jobin Yvon T64000 com três monocromadores T64000. [59]

O modo triplo-aditivo é a configuração com a mais alta resolução espectral, em que a luz espalhada passa por três grades de difração. Cada grade dispersa mais o sinal até que este chegue ao detector. Nesse modo de operação, a intensidade do sinal Raman tem um menor valor por causa do maior percurso óptico.

No modo Triplo-Subtrativo, os pré-monocromadores desempenham um papel de minimizar o sinal advindo do espalhamento elástico, enquanto o espectrógrafo é usado para a dispersão do sinal do espalhamento inelástico. Uma grande vantagem desse modo de operação é o fato de que qualquer *laser* pode ser empregado para a efetuação do experimento, ou seja, sem a necessidade de filtros *Notch* ou *Edge* que são específicos para cada comprimento de onda.

O espectrômetro T64000 é equipado com uma CCD Symphony II HORIBA, resfriada a nitrogênio líquido, que funciona na temperatura de operação de aproximadamente 140 K. Nós utilizamos diversos *lasers* como fonte de excitação com diferentes energias de excitação, que estão listadas na Tabela 3.1. Todas as medidas de espalhamento Raman foram obtidas na configuração de retro-espalhamento, ou seja, a direção da luz espalhada é a mesma da luz incidente mas as sentidos são opostos. A luz espalhada é coletada por um microscópio óptico com objetivas de 100x acoplado ao espectrômetro pela qual a luz incide.

Tabela 3.1 – *Lasers* e seus comprimentos de onda e energias de excitação utilizadas neste trabalho.

Lasers	λ (nm)	Energia (eV)
Ar-Kr Inova 70C	514, 532, 568, 647	2,41 – 1,91
Laser a gás He-Ne	633	1,96
Estado sólido – Cobolt	594, 660	2,08, 1,87
Titânio-Safira Tunável	650 – 900	1,90 – 1,37

As Figuras 3.5 e 3.6 mostram as imagens dos espectrômetros utilizados para as medidas de fotoluminescência. Ambos os espectrômetros possuem apenas um monocromador. Para as medidas do cristal de PbI_2 utilizamos o espectrômetro Andor Kymera 328i da Oxford Instruments, equipado com uma grade de difração de 600 linhas/mm e um laser de estado sólido como fonte de excitação com comprimento de onda $\lambda_{exc} = 372$ nm (3,33 eV). As medidas de PL dos *flakes* de PbI_2 foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais (LCPNano), do Departamento de Física da UFMG. Utilizamos o espectrômetro Raman WITEC Alpha300 RA, usando uma grade de difração de 600 linhas/mm e um laser de estado sólido *Cobolt* com energia de emissão de 2,71 eV ($\lambda = 457$ nm).



Figura 3.5: Foto do espectrômetro Andor Kymera 328i. [60]



Figura 3.6: Imagem do espectrômetro WITEC Alpha300 RA. [61]

3.2. Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica (AFM, do inglês, *Atomic Force Microscopy*), juntamente com a microscopia de varredura por tunelamento (STM, do inglês, *Scanning Tunneling Microscopy*), compõe uma classe de técnicas de caracterização de superfícies baseadas no uso de uma sonda, denominadas microscopia de varredura por sonda (SPM - *Scanning Probe Microscopy*).

A técnica de STM utiliza uma pequena ponta metálica, à qual pode ser aplicada uma tensão. A ponta é aproximada da amostra até que uma corrente de tunelamento seja detectada. Dessa forma, a STM se baseia na medição da corrente de tunelamento entre a ponta metálica da sonda e a amostra. Como consequência, é necessário que a amostra seja condutora para a realização das medidas.

A técnica de AFM monitora a força de interação sonda-amostra durante a varredura. A principal vantagem dessa técnica é a capacidade de investigar amostras não condutoras. Na Figura 3.4, é apresentado um esquema ilustrando o funcionamento de um microscópio de varredura por sonda.

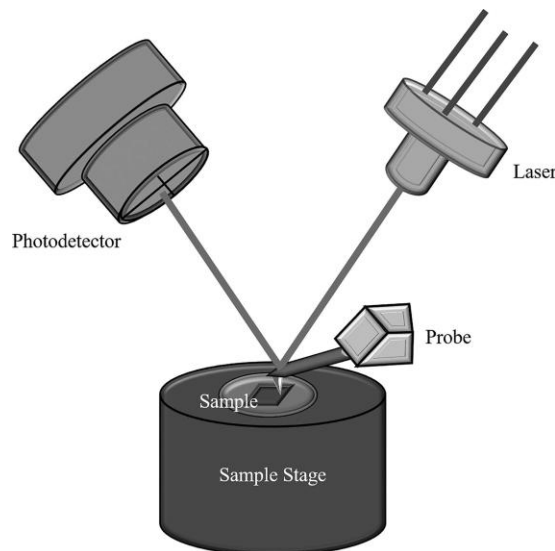


Figura 3.4: Modelo esquemático de um microscópio de varredura. [62]

Os componentes básicos para um microscópio são: a sonda (*probe*), que consiste de uma alavanca (*cantilever*), com uma ponta em sua extremidade inferior; o piezoelétrico (*sample stage*), que permite promover deslocamentos verticais e no plano para a varredura da amostra; o *laser*, que incide luz nas costas da alavanca; o fotodetector (*photodetector*), que monitora a reflexão do feixe de laser para detectar variações na posição da alavanca e; o controlador

(*feedback*), que regula continuamente o sistema de acordo com o modo de operação adotado, ajustando os parâmetros necessários para a obtenção das imagens. As forças de interação entre a sonda e a amostra determinam o modo de operação do AFM. A Figura 3.5 ilustra a relação entre a força de interação e a distância sonda-amostra. Essa relação pode ser dividida em três regimes distintos:

- i. Regime sem força, que é o caso em que a sonda está muito afastada da amostra e a força de interação entre elas é desprezível.
- ii. Regime de atração, que ocorre à medida que a sonda se aproxima da amostra, resultando em uma força de atração (negativa).
- iii. Regime de repulsão, que é alcançada quando a distância sonda-amostra é pequena (menor que a separação inter-atômica, isto é, $\leq 5 \text{ \AA}$), levando a uma força de repulsão.

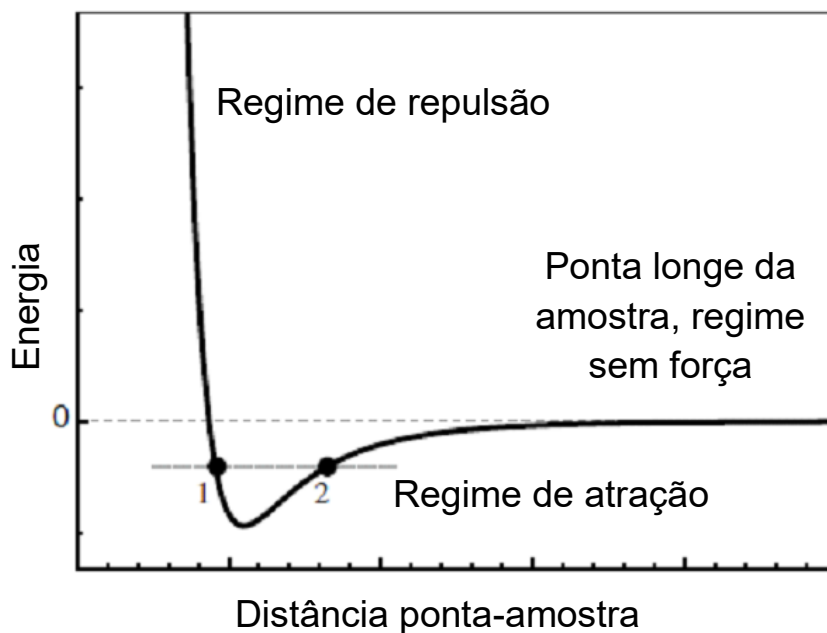


Figura 3.5: Curva do potencial de Lennard-Jones demonstrando a dependência entre distância e interação sonda-amostra. Adaptada de Ref. [63]

O potencial de Lennard-Jones é dado por:

$$U = 4U_0 \left[\frac{R_0^{12}}{r} - \frac{R_0^6}{r} \right], \quad (3.23)$$

em que, o primeiro termo é relacionado ao princípio de exclusão de Pauli e o segundo termo diz respeito as interações de *van der Waals* entre a ponta e a amostra. Os três modos de operação do AFM são definidos a partir do caráter de interação da sonda e a amostra, sendo eles: Não-Contato (NC), Contato Intermitente (CI) e Contato (C).

O modo NC opera no regime de atração, nesse modo a alavanca oscila com amplitudes muito pequenas. A sonda não chega a tocar a superfície da amostra, uma característica importante para a medição de amostras macias e viscoelásticas. Esse método é vantajoso em relação da preservação da sonda e da amostra.

O modo C opera no regime de repulsão, pois o último átomo da ponta se encontra muito próximo aos átomos da superfície da amostra. Nesse modo, a deflexão na sonda permanece constante durante a varredura. Para isso o sistema de *feedback* varia a posição da amostra quando necessário, através de deslocamentos verticais no scanner, sempre mantendo a força entre a sonda e a amostra constante. Esses deslocamentos verticais do scanner correspondem exatamente à variação topográfica da amostra e, portanto, permitem a construção de seu mapa. As imagens obtidas nesse modo possuem alta resolução.

No modo CI, também chamado de *Tapping*, a sonda oscila sobre a superfície da amostra, e a toca periodicamente. Nesse modo de operação, são mantidos tanto a preservação da sonda e amostra quanto a alta resolução das imagens obtidas. A sonda experimenta o regime atrativo e repulsivo de forma periódica, mantendo-se constantes a frequência de ressonância da sonda e sua amplitude de oscilação.

As medidas de AFM apresentadas nesse trabalho foram obtidas pelo método CI e realizadas no Laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais. As medidas foram realizadas utilizando os microscópios da Bruker (Nanoscope V MultiMode SPM) e o da Park Systems (XE-70 SPM).

4. Propriedades estruturais, vibracionais e eletrônicas

Neste capítulo mostraremos os estudos das propriedades estruturais, vibracionais e eletrônicas do cristal PbI_2 e de *flakes* bidimensionais. A qualidade óptica das amostras foram analisadas com auxílio de um microscópio óptico e a estrutura cristalina e a composição química foram investigadas pelas técnicas de difração de raios-X (XRD) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), respectivamente. As medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM) foram realizadas para determinar a espessura de cada *flake*. As técnicas de espectroscopia Raman ressonante e fotoluminescência foram utilizadas para investigar os modos vibracionais e a emissão das amostras.

4.1. Síntese das amostras de PbI_2

Os cristais de PbI_2 foram sintetizados por dois métodos diferentes. O primeiro foi o método de evaporação lenta de solução aquosa à temperatura constante, onde obtemos cristais de PbI_2 . O segundo método, baseado na evaporação rápida de uma solução supersaturada, foi empregado para obter microcristais com diferentes espessuras, em um processo semelhante ao método utilizado por Frisenda *et al.* [19], descrito no capítulo 2.

Para o crescimento dos cristais uma solução percussora é preparada dissolvendo-se ($0,40 \pm 0,01$) g de PbI_2 em pó (99,9% de pureza, Sigma-Aldrich) em ($100,0 \pm 0,5$) ml de água deionizada dentro de um béquer. A solução é misturada com a ajuda de um agitador magnético até se tornar transparente, mantendo-se a uma temperatura de aproximadamente 80°C e sempre coberta com papel alumínio. Após a completa dissolução, o béquer é deixado em repouso dentro de uma estufa à (80 ± 1) $^\circ\text{C}$. Após um período de 1 a 2 semanas os cristais se formam, sem a evaporação completa da solução. Os cristais obtidos apresentam-se em forma de lâminas hexagonais amareladas, com comprimentos da ordem de 2 mm e largura máxima de 1,5 mm. A Figura 4.1 mostra um cristal típico obtido a partir desse método.

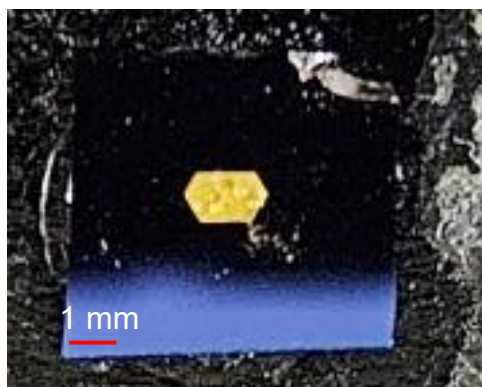


Figura 4.1: Cristal PbI_2 obtido pelo método de evaporação de solvente à temperatura constante.

Para obter os *flakes*, uma solução supersaturada foi preparada com uma quantidade de $(0,10 \pm 0,01)$ g PbI_2 em pó (99,9% de pureza, Sigma-Aldrich) em $(20,0 \pm 0,5)$ ml de água deionizada. A solução foi misturada com o auxílio de um agitador magnético durante 40 a 50 minutos a uma temperatura de aproximadamente 95°C . Uma solução de PbI_2 à temperatura ambiente (25°C) e outra aquecida à aproximadamente 95°C são mostrados nas Figuras 4.2(a) e 4.2(b), respectivamente. Na Figura 4.2(b), observa-se que a solução obtém uma cor amarelada em relação a figura 4.2(a), devido ao aumento da solubilidade do produto PbI_2 com o aumento da temperatura. É possível observar a formação de microcristais amarelos de PbI_2 tanto na parede do béquer quanto dispersos na solução.

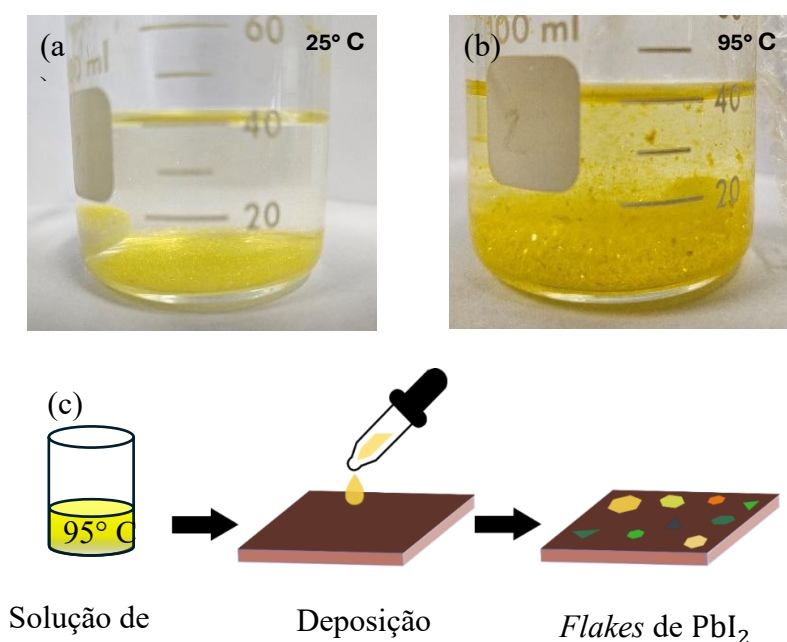


Figura 4.2: Imagem ótica de uma solução supersaturada de PbI_2 (a) à temperatura ambiente, 25°C ; (b) à temperatura de $\sim 95^\circ\text{C}$ e (c) Esquema representando o método de crescimento dos *flakes*.

A dispersão dos *flakes* em um substrato de SiO₂/Si (300 nm de espessura de SiO₂) à temperatura ambiente (~25 °C) é realizada por gotejamento da solução a 95 °C, utilizando uma pipeta, conforme ilustrado na Figura 4.2(c). Observamos a presença de cristais com diferentes dimensões, alguns já crescidos na solução e outros formados devido a diferença de temperatura entre a solução e o substrato, resultante da rápida evaporação do solvente. A Figura 4.3(a), apresenta uma imagem com diversos *flakes* de PbI₂ com, predominantemente, formatos hexagonais e triangulares, variando em espessura e tamanho.

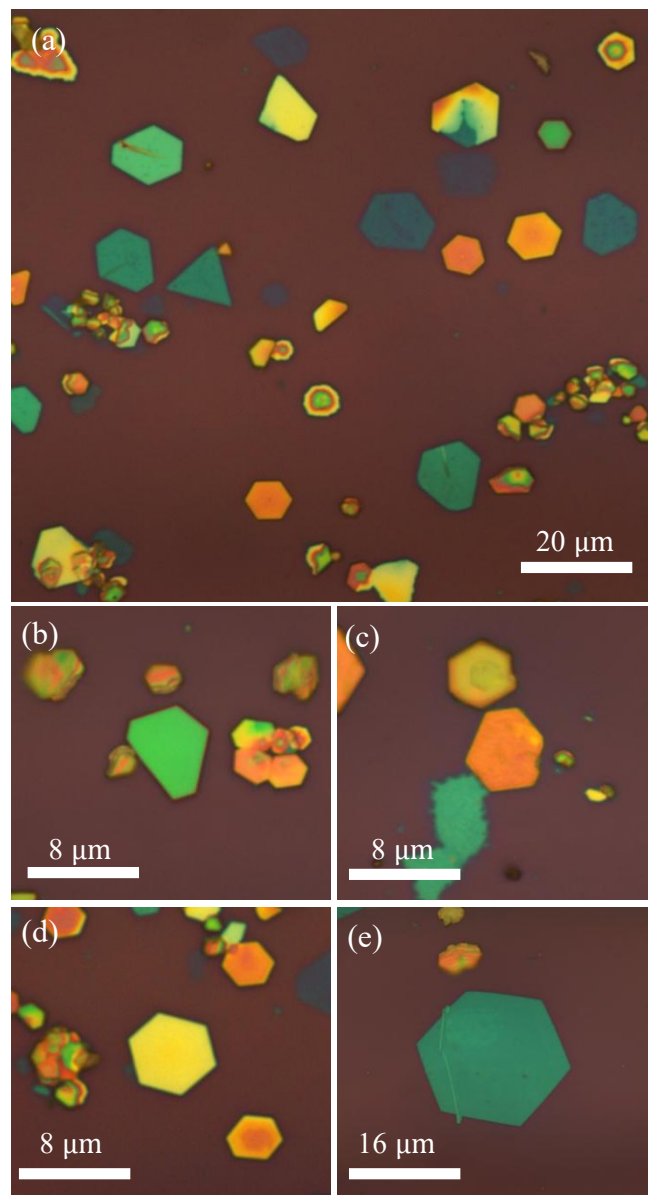


Figura 4.3: (a) Imagem ótica de *flakes* obtidos a partir do método de Frisenda *et al.*[19] (b) – (e) Imagens óticas de *flakes* 2D com diferentes espessuras.

Os *flakes* com diferentes cores, detalhados nas Figuras 4.3(b)-(e), devem-se à interferência da luz branca e pode ser usada, de forma prévia, para estimar sua espessura, de acordo com o mapa de cores apresentado na Figura 2.5(f), obtido por Frisenda *et al.* [19]. Os *flakes* com tonalidade azulada são mais finos, apresentando espessuras entre 10 e 20 nm, enquanto *flakes* esverdeados e avermelhados são mais espessos, podendo atingir a ordem de algumas centenas de nanômetros, confirmados pelas medidas de AFM que serão apresentadas na seção 4.4. Para obter *flakes* mais finos realizamos exfoliação mecânica. Entretanto, observamos a presença de cola da fita na superfície dos *flakes* não podendo ser retirada por produtos químicos ou por aquecimento, uma vez que o PbI_2 apresenta uma transição de fase irreversível para temperaturas acima de 140 °C para a fase 4H.

4.2. Estrutura cristalina e composição química

A estrutura cristalina do PbI_2 foi investigada pela técnica de difração de raios-X. A amostra foi obtida pela moagem dos cristais até que se obtivesse um pó fino homogêneo. A Figura 4.4 mostra o difratograma obtido a temperatura ambiente, o difratograma gerado pelo programa *Fullprof* a partir das informações do ICSD 68819 [30]. A análise dos difratogramas permitiu concluir que os cristais com simetria trigonal e pertencem ao grupo de espaço $D_{3d}^3 (P\bar{3}m1)$, confirmando a estrutura cristalina 2H do PbI_2 . Os parâmetros de rede foram calculados pelas posições das reflexões de Bragg identificadas na Figura 4.4. Os espaçamentos interplanares d_{hkl} e os parâmetros de rede foram obtidos a partir das equações A.3 e A.4, apresentadas no Apêndice A. Todos os cálculos foram feitos levando em conta a linha de emissão $K_\alpha = 1,5046 \text{ \AA}$ do cobre. Na Tabela 4.1 estão apresentados os índices de Miller, os valores encontrados para os picos de difração, os valores das distâncias interplanares d_{hkl} e os parâmetros de rede. Os valores médios obtidos para o parâmetro de rede a é de $(4,557 \pm 0,005) \text{ \AA}$ e para o c é de $(6,98 \pm 0,01) \text{ \AA}$, que estão de acordo com os valores encontrados por Paloszt *et al.* [30].

A composição química dos cristais de PbI_2 foi investigada através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Para a realização das medidas, um cristal mostrado na Figura 4.1, com aproximadamente 1,4 mm² de área e 1 mm de altura, foi depositado para um substrato de silício e fixado no porta-amostras com uma fita de carbono. O tempo de aquisição das medidas para a obtenção dos mapas foi de aproximadamente 120 minutos.

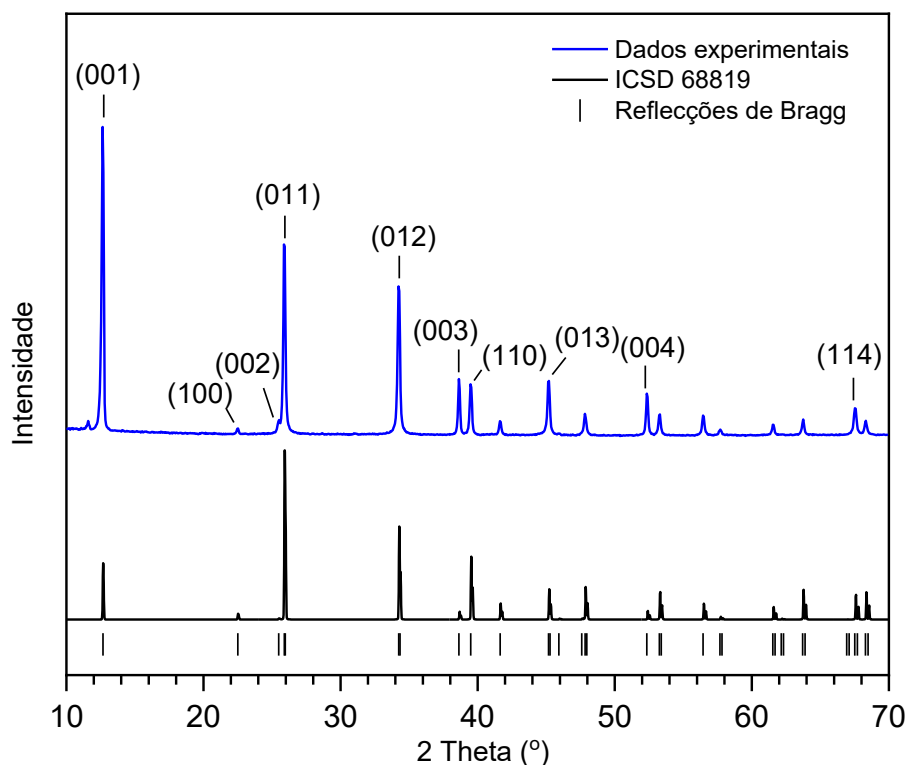


Figura 4.4: Difratoograma do PbI_2 em pó (linha azul) obtido com o feixe de cobre ($\lambda = 1,5046 \text{ \AA}$). O difratoograma e os picos de Bragg simulados pelo programa *Fullprof* obtidos pelos ICSD 68819. [30]

Tabela 4.1 – Índices de Miller, ângulos dos picos de difração, distâncias interplanares e parâmetros de rede encontrados.

Índices de Miller (hkl)	Ângulo de difração ($2\theta \pm 0,03$)	Distância Interplanar ($d_{hkl} \pm 0,01$) \AA	Parâmetro de rede (\AA)	
			$a \pm 0,005$	$c \pm 0,01$
0 0 1	12,63	6,99	-	6,99
1 0 0	22,46	3,95	4,567	-
0 0 2	25,50	3,48	-	6,99
0 1 1	25,92	3,43	4,552	6,96
0 1 2	34,22	2,61	4,565	6,98
0 0 3	38,63	2,32	-	6,98
1 1 0	39,47	2,28	4,561	-
0 1 3	45,20	2,00	4,546	6,98
0 0 4	52,34	1,74	-	6,96
1 1 4	67,52	1,38	4,556	6,98
Média			4,557	6,98

A Figura 4.5(a) apresenta uma imagem óptica obtida pelos elétrons retroespalhados com uma tensão de aceleração de 10 kV e magnificação de 60x realizada no microscópio eletrônico de bancada Hitachi TM4000Plus. Os mapas apresentados nas Figura 4.5(a)-(d), foram obtidos a partir das linhas de emissão dos átomos de chumbo (Pb), iodo (I) e oxigênio (O), respectivamente. Observamos uma distribuição uniforme de Pb e I na superfície do cristal de PbI_2 . Na Figura 4.5(d) observa-se uma grande presença de oxigênio no substrato de SiO_2/Si e a existência de algumas regiões na superfície da amostra, devida à degradação da amostra durante sua exposição à atmosfera. Golovynskiy *et al.*[51] também observaram a presença de oxigênio em cristais de PbI_2 , bem como uma distribuição uniforme de Pb e I, como pode ser confirmada na Figura 2.29.

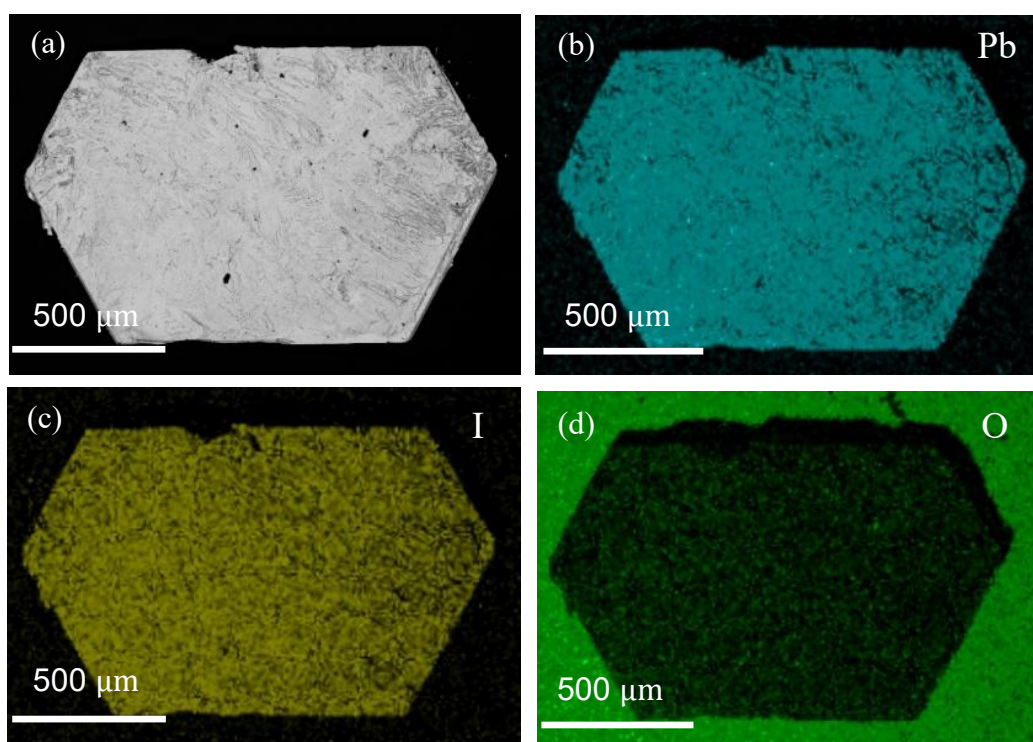


Figura 4.5: (a) Imagem obtida por elétrons retroespalhados adquirida com uma tensão de aceleração de 10 kV. Os mapas foram obtidos a partir as linhas de emissão para o (b) chumbo (azul) (c) iodo (amarelo) e (d) oxigênio (verde).

Os valores médios das porcentagens encontrados foram $(66 \pm 6)\%$ para o chumbo e $(34 \pm 4)\%$ para o iodo. Obtivemos uma proporção de 1:1,9 entre Pb:I, valor este dentro do esperado da proporção estequiométrica. Não foi possível determinar a porcentagem de oxigênio na amostra, pois o mapa foi realizado incluindo a região do SiO_2 .

4.3. Espectroscopia Raman ressonante em cristais de PbI_2

O espectro Raman do cristal PbI_2 é mostrado na Figura 4.6, para a energia de *laser* $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$. O ajuste do espectro Raman foi feito utilizando duas funções Lorentzianas e três Gaussianas, totalizando cinco modos. A Tabela 4.2 mostra os parâmetros obtidos no ajuste. Os modos localizados aproximadamente a 73 cm^{-1} e 95 cm^{-1} são os dois modos de primeira ordem previstos pela teoria de grupo, pertencendo às representações irreduzíveis E_g e A_{1g} , respectivamente. Eles representam os modos normais de vibração dentro e fora do plano, conforme mostrado na Figura 2.7.

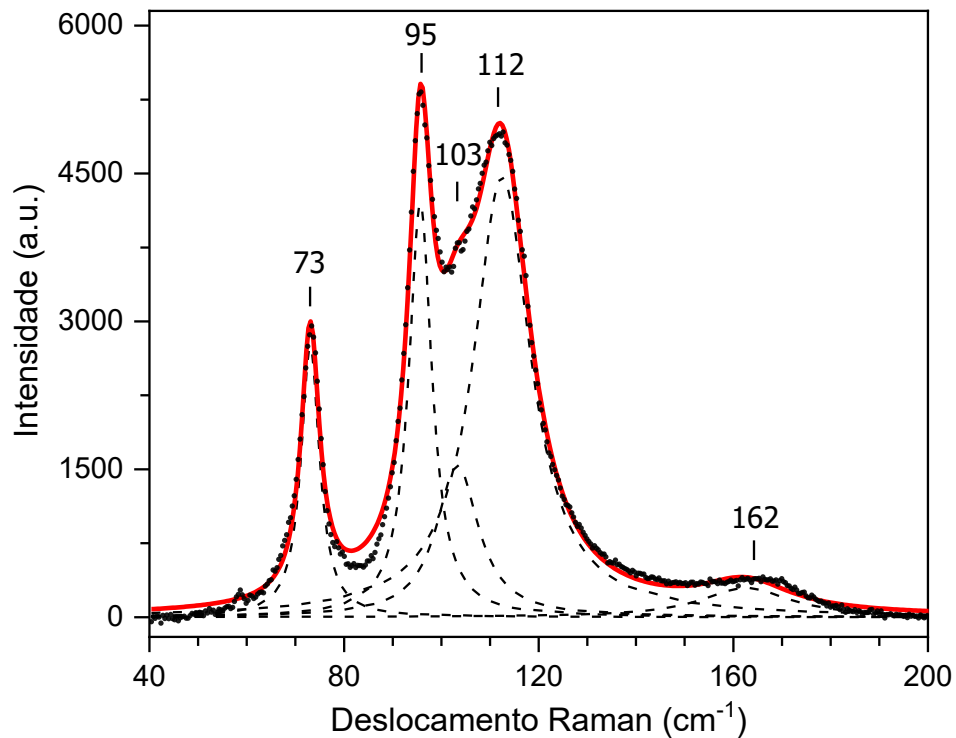


Figura 4.6: Espectro Raman do cristal PbI_2 na energia de excitação $\lambda = 633 \text{ nm}$ ($1,96 \text{ eV}$). Os círculos cheios representam os pontos experimentais, a linha vermelha e as linhas tracejadas as curvas Lorentzianas e Gaussianas, respectivamente.

Os modos situados em 103 cm^{-1} e 112 cm^{-1} são comumente atribuídos aos modos infravermelho das representações irreduzíveis $E_u(\text{LO})$ e $A_{2u}(\text{LO})$, respectivamente, de acordo com Grisel *et al.* [5]. Eles propõem essa atribuição baseado nas medidas de refletividade no infravermelho, mostrada na Figura 2.11. Contudo, de acordo com o princípio de exclusão mútua em cristais com simetria de inversão, modos ativos em infravermelho não podem ser observados no espectro Raman, e vice-versa. Propomos uma nova atribuição a esses modos, como sendo

modos Raman de segunda ordem fora do centro de zona de Brillouin, ativados por defeitos. Dessa forma, o modo situado a 103 cm^{-1} seria o modo $2LA(M)$ e o modo centrado em $\sim 113\text{ cm}^{-1}$ é indexado como $2E_u(TO)(M)$. Essas atribuições são feitas com base na curva de dispersão de fônons obtida por Chang *et al.* [35]. O fônons centrado em 162 cm^{-1} é indexado na literatura [46] como sendo a combinação dos fônons $LA(M)$ e $LO(M)$. Também propomos uma nova atribuição a esse modo, como sendo a combinação dos modos $E_g + A_{1g}$.

Tabela 4.2 – Número de onda, intensidade e largura a meia altura (FWHM - *Full Width Half Maximum*) para os modos normais de vibração do cristal de PbI_2 .

Tipo de Função	Número de Onda $\pm 0,5\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Intensidade (± 2)% (a.u.)	FWHM $\pm 0,5\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Modo Normal de Vibração
Lorentziana	73,1	2743	4,6	E_g
Lorentziana	95,7	4192	5,7	A_{1g}
Gaussiana	103,2	1544	10,5	$2LA(M)$
Gaussiana	112,5	4470	14,2	$2E_u(TO)(M)$
Gaussiana	162,6	296	22,2	$E_g + A_{1g}$

Nós realizamos também um estudo de espectroscopia Raman ressonante num cristal de PbI_2 . Nas Figuras 4.7(a) e (b) mostramos os espectros Raman obtidos na faixa de energia de excitação de 1,55 eV a 2,41 eV, normalizados pela intensidade do modo A_{1g} . Podemos observar que a razão de intensidade do modo E_g pelo modo A_{1g} ($I_{E_g}/I_{A_{1g}}$) diminui à medida em que se aumenta energia de excitação, como pode ser observado na Figura 4.8. A intensidade do modo E_g desaparece completamente para as energias de excitação 2,38 eV e 2,41 eV. Os modos $2LA(M)$ e $2E_uTO(M)$, apresentam um comportamento análogo ao modo E_g , ou seja, possuem intensidade relativa maior na região do infravermelho próximo, e decaem gradativamente até a energia de excitação de 2,41 eV.

A Figura 4.9 apresenta um mapa Raman em função da energia de excitação, no intervalo de energia entre 1,9 eV e 2,4 eV. Para que o fenômeno de ressonância não seja influenciado pela sensibilidade do equipamento, todos os espectros Raman foram normalizados pela intensidade do modo de estiramento do silício (521 cm^{-1}). Vale ressaltar que os espectros medidos não apresentaram um caráter dispersivo em função da energia de excitação. Podemos observar um

efeito de ressonância em aproximadamente 2,33 eV, que não corresponde ao *gap* do cristal de PbI_2 que está situada em 2,5 eV, conforme apresentado por Shkir *et al.*[64]. Esse efeito pode ser atribuído à presença de defeitos, onde níveis intermediários de energia surgem na estrutura eletrônica do material. Esse ponto será discutido nas medidas de fotoluminescência a seguir. A origem desse efeito de ressonância em 2,33 eV é devido ao surgimento de um nível eletrônico associado a defeitos de vacância de chumbo.

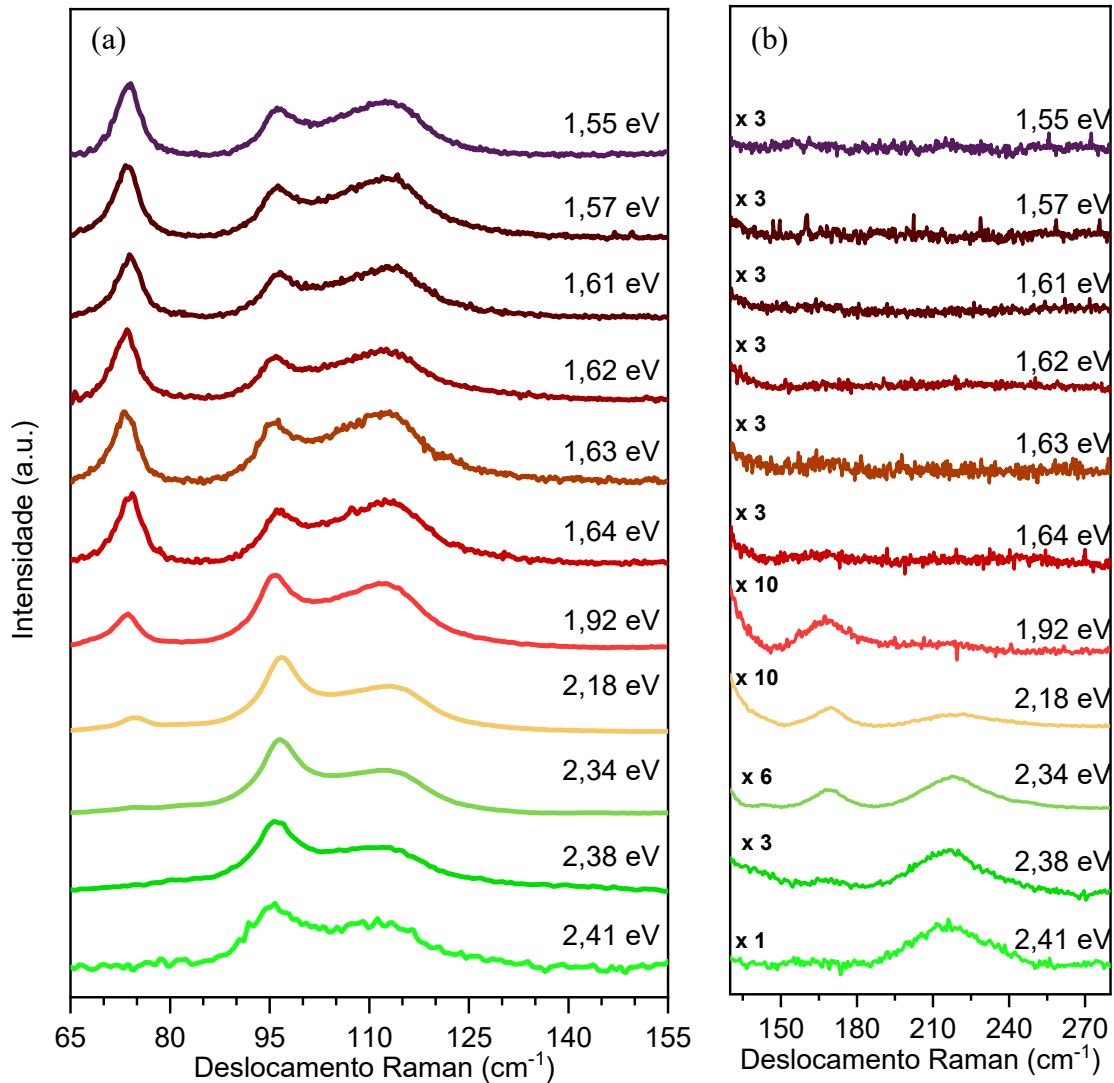


Figura 4.7: (a) Espectros Raman para o cristal de PbI_2 em diversas energias de laser. Todos os espectros foram normalizados pela intensidade do modo de primeira ordem A_{1g} . (b) Espectros Raman na faixa espectral entre 150 e 280 cm^{-1} .

A seguir vamos apresentar as medidas de reflectância UV-VIS e fotoluminescência a fim de compreender a origem dos efeitos de ressonância. A Figura 4.10(a) apresenta a medida de reflectância difusa UV-VIS do cristal de PbI_2 , no intervalo espectral de 1,6 eV a 2,8 eV. Nessa

figura é possível observar dois intervalos de energias proibidas em concordância com os trabalhos de Golovynskiy *et al.* [51] e Shargaieva *et al.* [65]. As medidas de reflectância foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-VIS 3600, que utiliza uma esfera integradora.

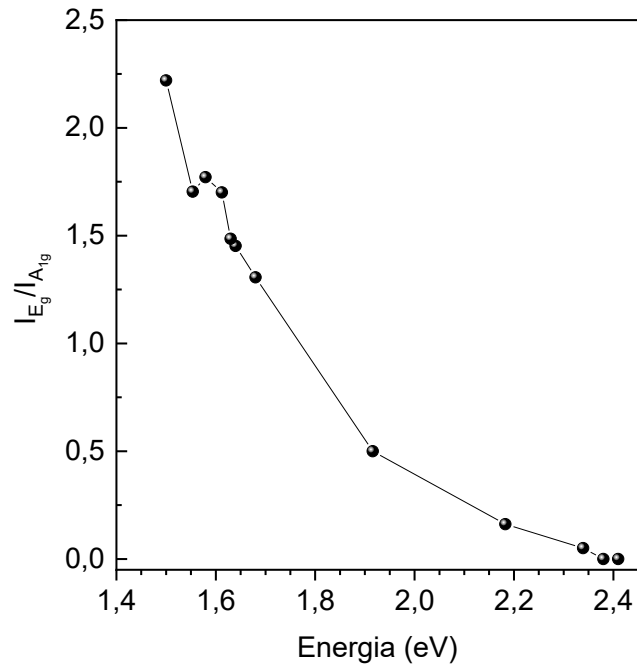


Figura 4.8: Razão de intensidade entre os modos normais de vibração A_{1g} e E_g em função da energia de excitação.

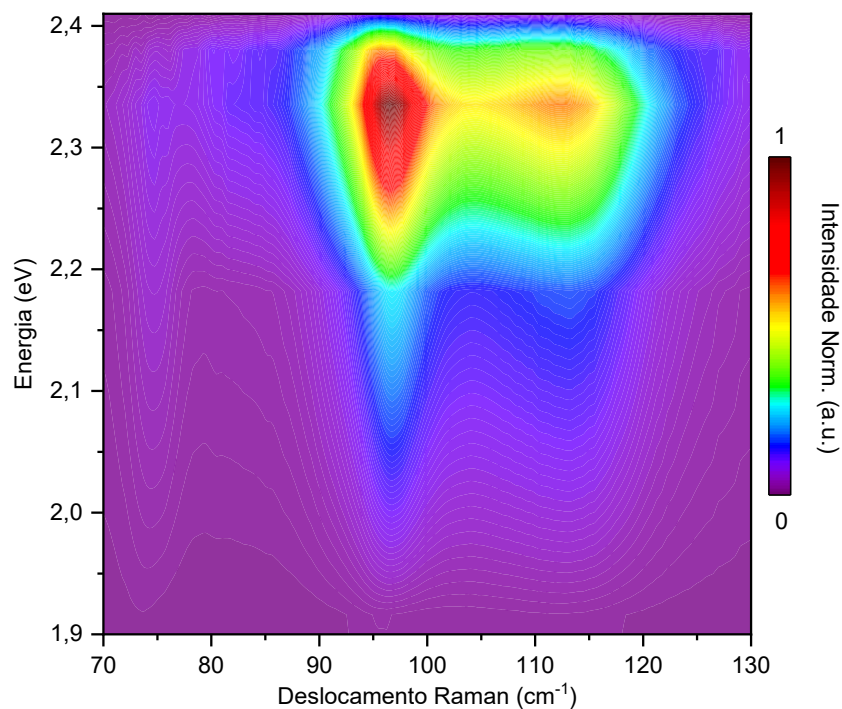


Figura 4.9: Mapa Raman do espectro do *cristal* de PbI_2 obtidos no intervalo de energia entre 1,9 eV e 2,41 eV.

Na Figura 4.10(b) é mostrado a medida de reflectância UV-VIS transformada pelo método de Kubelka-Munk [66] (equação 4.1) em que podemos observar dois degraus com crescimento absorção. A função Kubelka-Munk é definida pela equação:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad (4.1)$$

em que R é a reflectância do material. Utilizando o método de Tauc [53] podemos determinar as relações lineares dos coeficientes de absorção e a energia dos níveis eletrônicos do material. Dessa forma, realizamos as regressões lineares para cada degrau observado na Figura 4.10(b), em que é possível estimar a energia dos níveis eletrônicos, dada pela interseção da regressão com eixo x .

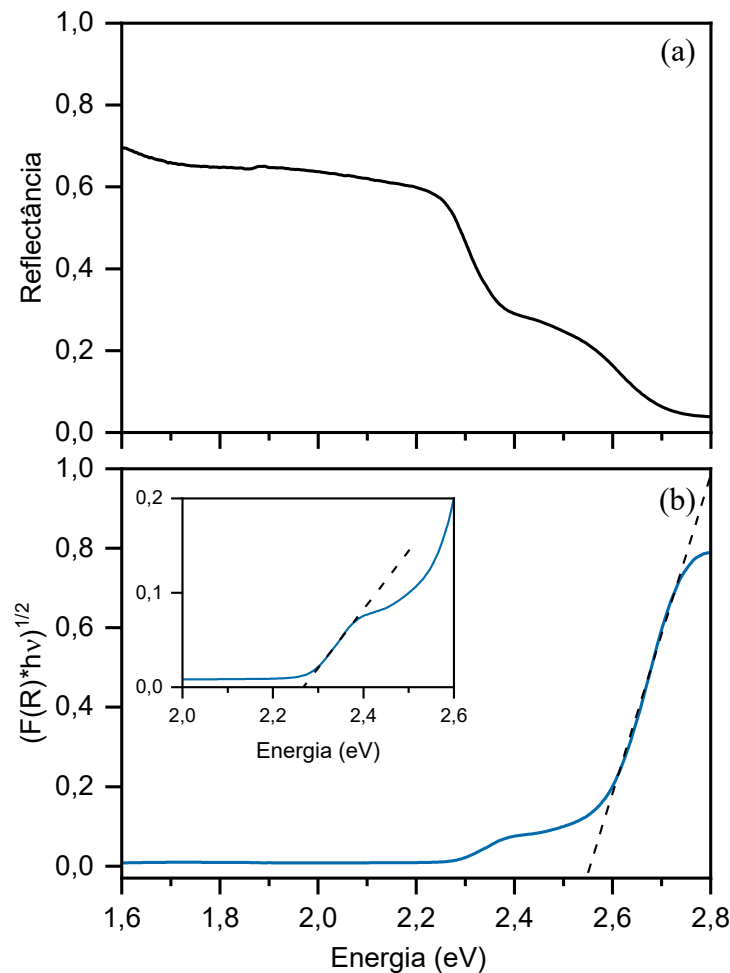


Figura 4.10: (a) Refletância para um cristal de PbI_2 . Retas tracejadas em preto representam os plots de Tauc. (b) Espectro transformado a partir do método de Kubelka-Munk.

o primeiro ponto de interseção, está localizado em $2,27 \text{ eV}$, mesmo valor observado em trabalhos na literatura. Este *gap* está associado aos defeitos de substituição de iodo por oxigênio

[51], [65] e [67]. O segundo ponto de interseção em $2,56 \text{ eV}$, é atribuído ao *gap* do material, sem a presença de defeitos. Portanto, este está relacionado à recombinação de um par elétron-buraco, também chamado de éxciton livre. [19]

A Figura 4.11 mostra o espectro de fotoluminescência na energia de excitação de $\lambda_{exc} = 372 \text{ nm}$, ($3,33 \text{ eV}$) de um cristal de PbI_2 obtido na temperatura de 80 K . Realizamos o ajuste utilizando cinco funções Gaussianas, sendo duas emissões estreitas posicionadas em $2,46 \text{ eV}$ e $2,49 \text{ eV}$, e três emissões largas, centradas em $1,89 \text{ eV}$, $2,01 \text{ eV}$ e $2,35 \text{ eV}$.

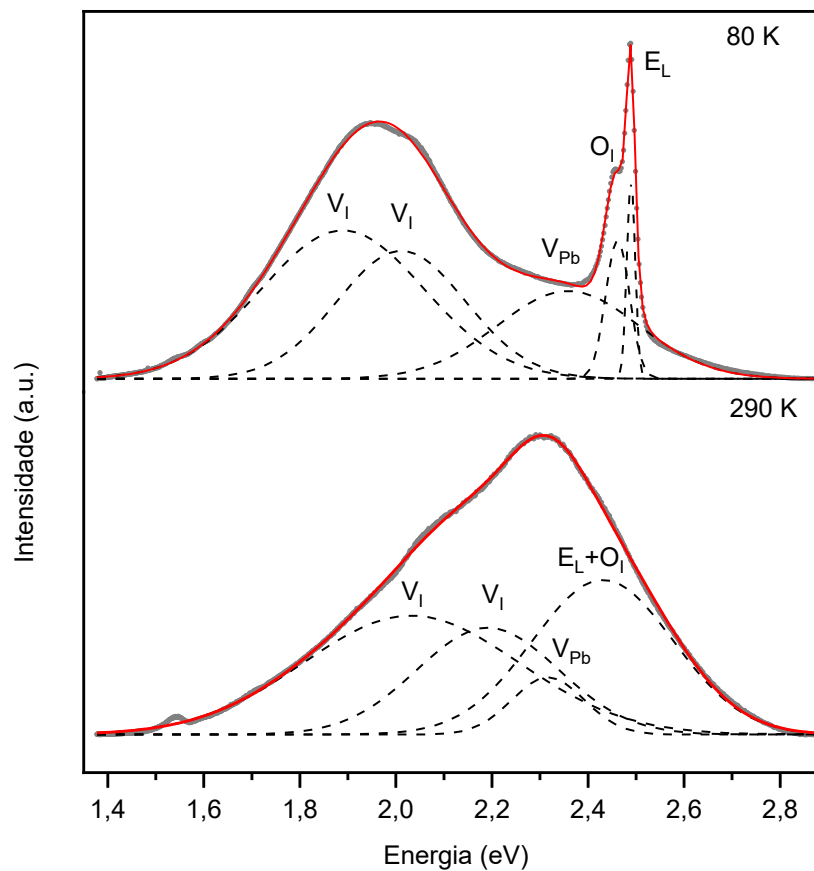


Figura 4.11: Espectro de fotoluminescência obtido para o cristal de PbI_2 em 80K e 290K . As emissões foram ajustadas com funções Gaussianas (curvas tracejadas).

Atribuímos o pico de emissão a $2,49 \text{ eV}$ à emissão radiativa de excítons livres (E_L), em acordo com os resultados de Golovynskyi *et al.* [51], [65]. Essa emissão está relacionada a recombinação de um par elétron-buraco entre as bandas de condução e de valência do material. A diferença observada entre o *gap* obtido na medida de reflectância e de fotoluminescência é de 70 meV , e se deve as emissões não-radiativas com a interação entre o elétron e a rede cristalina. O pico centrado em $2,46 \text{ eV}$ é atribuído a emissão radiativa devido a recombinação de um par elétron-buraco entre a banda de condução e o estado aceitador originado por defeitos

estruturais. Essa banda é devido à incorporação de oxigênio no lugar do iodo (O_I) na superfície e em todo o volume do material durante o processo de crescimento devido a fraca força interação entre Pb-I [68]. A Figura 4.12 mostra uma representação de esquema de bandas ilustrando as emissões observadas nos espectros de reflectância e fotoluminescência.

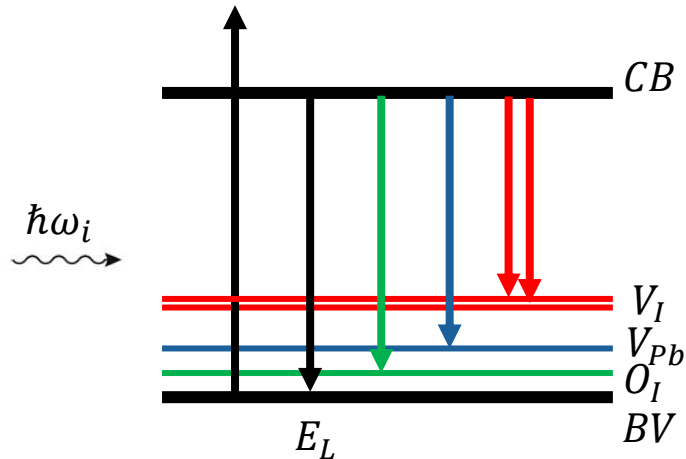


Figura 4.12: Diagrama de bandas ilustrando os processos de emissão observados nos espectros de fotoluminescência.

Confirmamos a presença de oxigênio na superfície do cristal de PbI_2 pelas medidas de EDS, como pode ser vista na Figura 4.5(d). Golovynskiyi *et al.* [51] calcularam as estruturas eletrônicas de cada tipo de defeito incorporada na rede cristalina do PbI_2 por DFT, em que os valores obtidos para cada energia proibida estão na Tabela 4.3. O valor ΔE é obtido pela diferença entre a energia de *gap* do material e a energia de emissão correspondente de cada defeito.

Tabela 4.3 – Valores dos *gaps* dos espectros de PL a 80 K e 290 K encontrados neste trabalho comparados com os valores de Golovynskiyi *et al.* [51] Valores entre parênteses de ΔE obtidos pelos cálculos teóricos.

	T (K) ± 2	Energia de Banda Proibida ($\pm 0,005$) eV					ΔE (± 1) meV			
		E_L	O_I	V_{Pb}	V_I		$\Delta E_{S_{O_I}}$	$\Delta E_{V_{Pb}}$	ΔE_{V_I}	
Golovynskiyi <i>et al.</i> [51]	80	2,48	2,46	2,39	-	-	20	88	-	
	290	2,43	2,40	2,35	2,19	2,04	28 (33)	82 (79)	245	395
Este trabalho	80	2,49	2,46	2,36	2,01	1,89	28	131	478	600
	290	2,43		2,32	2,19	2,03	115	239	399	

A emissão a 2,36 eV é atribuída à recombinação de um par elétron-buraco entre a banda de condução e um estado aceitador, que se origina pela existência de uma vacância de chumbo (V_{Pb}). As duas emissões em 1,89 eV e 2,01 eV são atribuídas a recombinação de um par elétron-buraco associadas a vacâncias de iodo (V_I). Nossos resultados estão de acordo com o trabalho de Lifshitz *et al.* [67].

O aumento da temperatura resulta em uma maior população dos fônons, o que pode intensificar os processos de relaxação não radiativa e reduzir a eficiência da fotoluminescência de materiais semicondutores [69]. Portanto, as emissões de diferentes estados tendem a se sobrepor devido ao aumento da largura das bandas de emissão em temperaturas elevadas. Por esses motivos, o espectro à temperatura de 290 K não nos permite a distinção entre as emissões estreitas de V_I , como pode ser visto na Figura 4.11. Este espectro foi fitado com quatro Gaussianas, localizadas em 2,03 eV, 2,19 eV, 2,32 eV e 2,43 eV. Os picos correspondem à emissão dos defeitos: V_I , V_{Pb} e $O_I + E_L$, respectivamente, conforme discutimos anteriormente.

4.4. Espalhamento Raman em função da espessura

Nós realizamos também um estudo da dependência dos modos vibracionais dos *flakes* de PbI_2 com o número de camadas. As espessuras dos *flakes* foram obtidas a partir das medidas de AFM. Nas Figuras 4.12(a)-(d) são mostradas as imagens de topografia de alguns *flakes* e nas Figuras 4.12(e)-(h) os seus respectivos perfis. A Tabela 4.4 sintetiza os valores das espessuras e o seu número de camadas para cada *flake*. As linhas horizontais em preto, azul e verde, inseridas nas imagens de AFM, representam os perfis de espessura extraído para cada *flake*. O número de camadas foi obtido dividindo a espessura de cada *flake* por 7 Å, que representa distância entre camadas, conforme pode ser visto na Figura 2.5 de Frisenda *et al.* [19]. Os *flakes* possuem espessuras variando de 8 nm a 367 nm, sendo que o menor *flake* obtido possui 12 camadas.

Os espectros Raman dos *flakes* com diferentes números de camadas são apresentados na Figura 4.13 com comprimento de onda de excitação de $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$ (1,96 eV). Todos os espectros foram normalizados por suas intensidades máximas, para melhor visualização. Observamos em todos os espectros quatro modos Raman: os dois de primeira ordem E_g e A_{1g} e os dois de segunda ordem $2E_u(\text{TO})(\text{M})$ e $2LA(\text{M})$, como já discutidos na Seção 4.3.

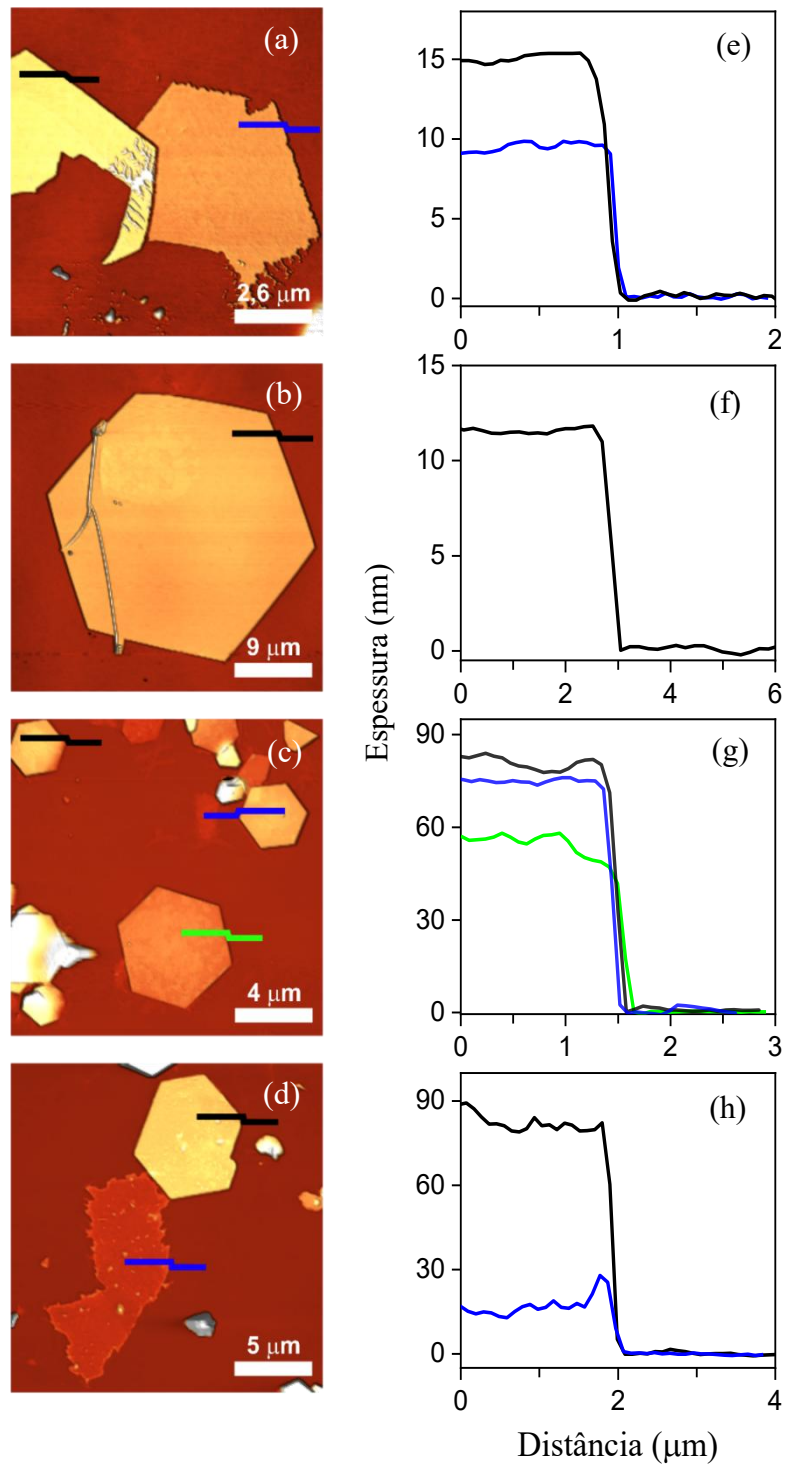


Figura 4.12: (a)-(d) Imagens topológicas de *flakes* com diferentes espessuras. (e)-(h) Perfis AFM subtraídos. As linhas pretas, azuis e verdes indicam onde foi feita a subtração de cada perfil.

Tabela 4.4 – Espessuras obtidas por AFM, número de camadas e a razão de intensidade $I_{A_{1g}}/I_{E_g}$ para os modos Raman para os *flakes* utilizados.

Espessura ($\pm 0,5$) nm	Número de Camadas	$I_{A_{1g}}/I_{E_g}$ ($\pm 3\%$)
8,4	12	0,42
9,8	14	0,40
11,9	17	0,48
14,7	21	0,45
18,9	27	0,87
19,6	28	1,46
32,9	47	1,61
51,8	74	1,59
86,8	124	1,65
119,7	171	1,59
126,1	180	1,67
367,5	525	1,91

Na Figura 4.14(a) mostramos as posições dos modos Raman A_{1g} e E_g em função do número de camadas. Nossos resultados mostram que, até doze camadas, não houve mudanças significativas nos deslocamentos Raman dos quatro modos observados com a variação do número de camadas, conforme previsto pelos cálculos teóricos realizados por Yagmurcurkardes *et al.* [23]. As diferenças das posições dos fônons estão dentro da resolução instrumental do espectrômetro, ou seja, menor que $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$.

Zhong *et al.* [21] também não observaram nenhum deslocamento das posições dos modos A_{1g} e $2E_u(\text{TO})(\text{M})$ para os *flakes* com uma, duas e nove camadas. Na Figura 4.14(b) mostramos a razão das intensidades dos modos A_{1g} e E_g ($I_{A_{1g}}/I_{E_g}$) para todos os *flakes* medidos. Observamos que a razão permanece praticamente constante até 27 camadas, e diminui abruptamente até 12 camadas.

A explicação desse comportamento pode ser devido aos modos de vibração com deslocamentos atômicas fora do plano (A_{1g}) sendo então fortemente influenciados pelo acoplamento entre as camadas, ou seja, da direção de empilhamento. Por isso, quanto menor for o número de camadas do *flake*, menor será o acoplamento entre camadas e menor será contribuição para as vibrações fora do plano. Esta proposta é feita por Yagmurcurkardes *et al.* [23].

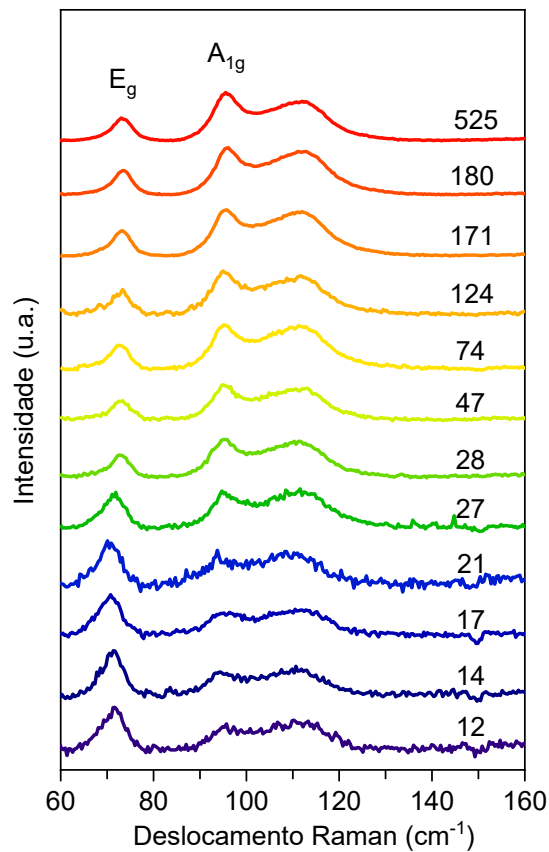


Figura 4.13: Espectros Raman obtidos em cristais bidimensionais de PbI_2 com diferentes espessuras com a energia de excitação $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$ (1,96 eV).

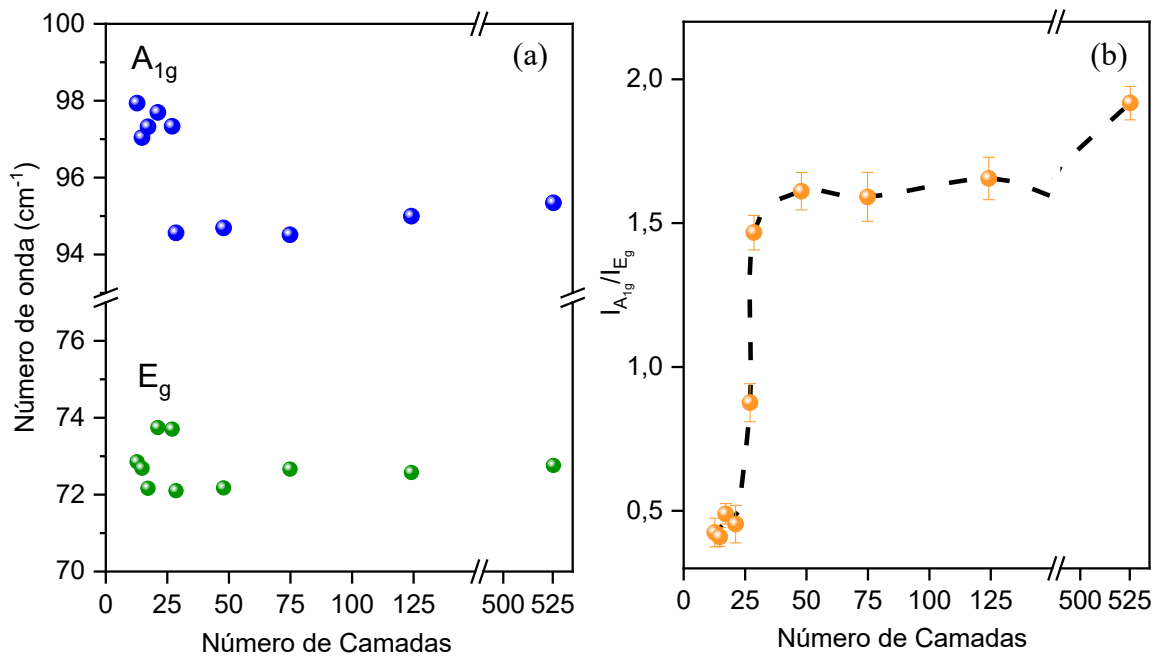


Figura 4.14: (a) Deslocamentos Raman para os *flakes* com diferentes espessuras. (b) Razão das intensidade normalizada dos modos A_{1g} e E_g em função do número de camadas. A linha tracejada é somente um guia para os olhos.

Também investigamos a dependência da PL em função do número de camadas para alguns *flakes*, mostrados na Figura 4.15(a). Os espectros foram obtidos com energia de excitação 2,71 eV ($\lambda_{exc} = 457$ nm). Os espectros foram fitados com três funções Lorentzianas, que correspondem às emissões E_L , O_I e V_{Pb} . Podemos observar, na Figura 4.15(b), que os picos de emissão E_L e O_I apresentam um leve deslocamento para o azul com o menor número de camadas. Enquanto a emissão V_{Pb} mantém-se com valores constantes. As previsões teóricas de Yagmurcukardes *et al.* [23] explicam que para cristais mais espessos, os elétrons são fortemente confinados nas camadas, e a diminuição do *gap* eletrônico com o maior número de camadas pode ser atribuídas às interações fracas entre as camadas, tais como interações de *van der Waals* e Coulomb.

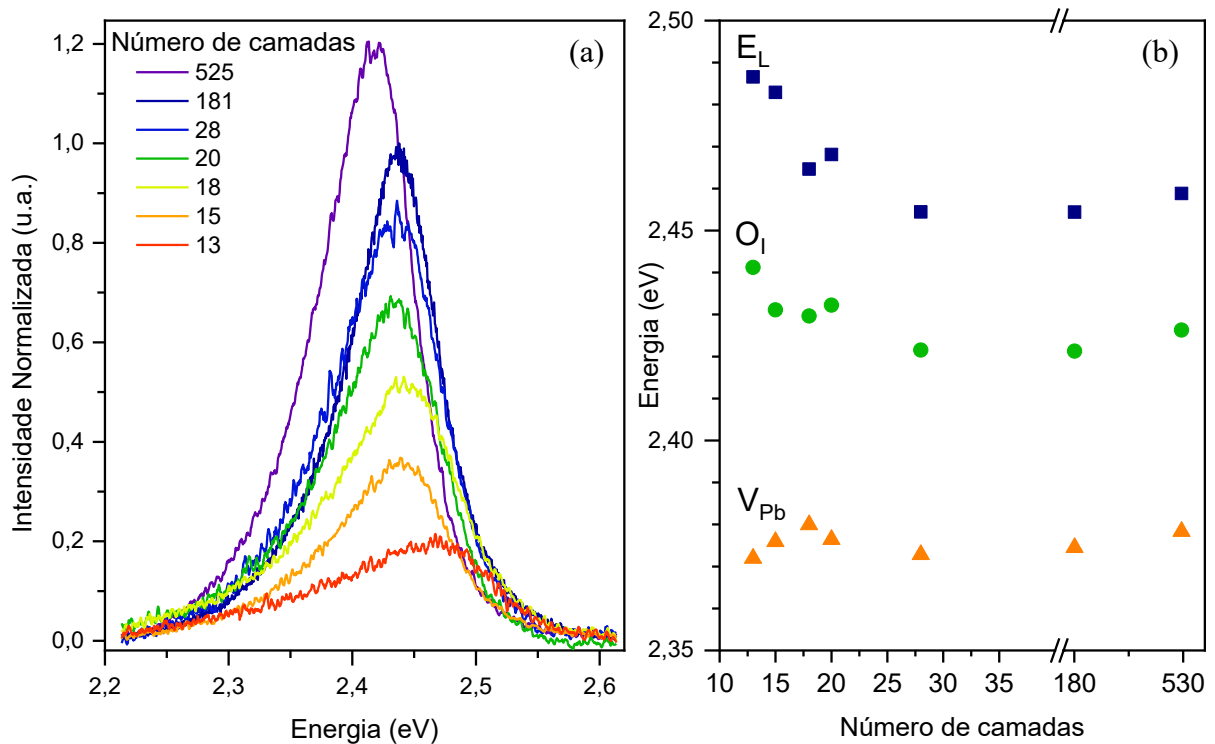


Figura 4.15: Espectros de fotoluminescência obtidos em *flakes* de PbI_2 com diferentes número de camadas $\lambda_{exc} = 457$ nm (2,71 eV).

Em suma, nós investigamos as propriedades vibracionais e eletrônicas em cristais e *flakes* com diferentes espessuras de PbI_2 . Para os cristais, observamos um efeito Raman ressonante em 2,33 eV, que foi correlacionado ao defeito do tipo V_{Pb} . O efeito de ressonância e a presença de defeitos foram investigados por medidas de reflectância UV-VIS e fotoluminescência, que nos possibilitaram determinar o *gap* do material e detectar a presença de defeitos de V_{Pb} e V_I , além dos defeitos do tipo O_I , em conformidade com os cálculos teóricos apresentados por

Golovynskyi *et al.* [51]. Para os *flakes* de PbI_2 , as medidas de espalhamento Raman nos permitiram observar uma forte dependência da razão das intensidades dos modos normais de vibração E_g e A_{1g} em função do número de camadas do material. Além disso, foi observado um *blueshift* do pico de emissão da fotoluminescência para *flakes* mais finos. Nossos resultados concordam com o trabalho de Yagmurcurkardes *et al.* [23] e Toulouse [45].

5. Conclusões

Neste trabalho, nós realizamos um estudo das propriedades vibracionais e eletrônicas de amostras de PbI_2 através das técnicas de espectroscopia Raman ressonante, reflectância difusa UV-VIS e de fotoluminescência. Os cristais de PbI_2 foram sintetizados pelo método de evaporação de solução à temperatura fixa, em que foram obtidos cristais em formatos hexagonais com dimensões médias de 10 mm x 3 mm foram obtidos. A estrutura cristalina foi confirmada pela da técnica foram obtidos cristais, em que determinamos os parâmetros de rede à temperatura ambiente. Os cristais possuem estrutura trigonal pertencente ao grupo de espaço $P\bar{3}m1$, com os seguintes parâmetros de rede: $a = (4,557 \pm 0,005) \text{ \AA}$ e $c = (6,98 \pm 0,01) \text{ \AA}$. A composição química do cristal de PbI_2 foi determinada a partir de medidas de mapeamento por EDS, em que a proporção não estequiométrica entre os átomos de chumbo e iodo é de 1:1,9. Além disso, observamos a presença de oxigênio na estrutura cristalina do cristal, criando defeitos estruturais, confirmada pelo surgimento de um pico de emissão nas medidas de fotoluminescência.

Os modos normais de vibração foram, primeiramente, obtidos fora da região de ressonância do cristal de PbI_2 . Nós observamos a presença de cinco modos, dois modos de primeira ordem com simetria E_g e A_{1g} , e três modos Raman de segunda ordem, atribuídos à combinação dos modos: $2LA(M)$, $2E_u(TO)(M)$ e $E_g + A_{1g}$, respectivamente. Nós também realizamos medidas de espectroscopia Raman ressonante com diversas energias de excitação, em que observamos um caráter ressonante em aproximadamente 2,33 eV. O *gap* do PbI_2 foi obtido por medidas de reflectância UV-VIS que nos permitiu observar duas regiões de *gap*, localizadas em 2,27 eV e 2,56 eV. Pelas medidas de fotoluminescência, observamos cinco picos de emissão à temperatura de 80 K. Os dois picos localizados em 2,489 eV e 2,461 eV correspondem à emissão radiativa de éxcitons livres (E_L) e à incorporação de oxigênio no lugar do iodo (O_I), respectivamente. As três emissões largas, centradas em 1,89 eV, 2,01 eV e 2,35 eV, são atribuídas a existência de uma vacância de chumbo (V_{Pb}) e as duas últimas associadas a vacâncias de iodo (V_I), respectivamente. Podemos concluir que esses picos de emissão devido aos defeitos do tipo V_{Pb} explicam a amplificação do sinal Raman observado à 2,31 eV.

Nós também realizamos um estudo das propriedades vibracionais dos *flakes* de PbI_2 em função do número de camadas. Essas amostras foram sintetizadas pelo método de evaporação rápida de uma solução aquosa supersaturada. Um conjunto de *flakes* foi sintetizado com espessuras variando entre 8 nm e 367 nm, em que as espessuras foram obtidas pela técnica de

AFM. Observamos que a razão das intensidades dos modos de primeira ordem E_g e A_{1g} permanece praticamente constante até a quantidade de 50 camadas, em que diminui abruptamente até 12 camadas. Para o *flake* obtido com menor número de camadas, a razão das intensidades alcança o valor de 0,42, enquanto para o cristal essa razão tem o valor de 1,91, confirmando a dependência da razão de intensidade com o número de camadas. Nós não observamos variações significativas nas posições dos modos de vibração até o limite de camadas atingido. Por fim, as medidas de fotoluminescência para *flakes* apresentou um deslocamento do pico de emissão E_L para maiores energia com a diminuição com o número de camadas.

Referências

- [1] M. R. Tubbs, “The optical properties and chemical decomposition of halides with layer structures.,” *physica status solidi (b)*, vol. 49, no. 1, pp. 11–50, 1972, doi: 10.1002/pssb.2220490102.
- [2] G. C. Trigijnayat and G. K. Chad, “Progress in the Study of Polytypism in Crystals (I),” *phys. stat. sol (a)*, vol. 4, no. 9, 1971, doi: 10.1002/pssa.2210040102.
- [3] J. I. Hanoka and V. Vand, “Further studies of polytypism in lead iodide,” *J Appl Phys*, vol. 39, no. 11, pp. 5288–5297, 1968, doi: 10.1063/1.1655954.
- [4] M. Y. Khilji, W. F. Sherman, and G. R. Wilkinson, “Raman Study of Three Polytypes of PbI₂,” vol. 13, no. 2, pp. 127–133, 1982, doi: 10.1002/jrs.1250130206.
- [5] B. A. Grisel and P. SCHMID Raman, “Polytypism and Lattice Vibrations of PbI₂,” vol. 19, no. 4, p. 587, 1979, doi: 10.1103/PhysRevB.19.2305.
- [6] P. A. Beckmann, “A review of polytypism in lead iodide,” *Crystal Research and Technology*, vol. 45, no. 5, pp. 455–460, 2010, doi: 10.1002/crat.201000066.
- [7] C. H. Gahwiller and G. Harbeke, “Excitonic Effects in the Electroreflectance of Lead Iodide,” *PHYSICAL REVIEW VOLUME*, vol. 185, no. 3, p. 15, 1969, doi: 10.1103/PhysRev.185.1141.
- [8] R. Mu, Y. S. Tung, A. Ueda, and D. O. Henderson, “Chemical and Size Characterization of Layered Lead Iodide Quantum Dots via Optical Spectroscopy and Atomic Force Microscopy,” *The J. of Phys. Chem.*, vol. 100, no. 51, pp. 19927–19932, 1996, doi: 10.1021/jp960605a.
- [9] Y. Dmitriev, P. R. Bennett, L. J. Cirignano, M. Klugerman, and K. S. Shah, “The electrical response of PbI₂ films to γ -ray irradiation and the limitation of film thickness,” *Nucl Instrum Methods Phys Res A*, vol. 599, no. 2–3, pp. 192–195, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.nima.2008.09.016.
- [10] M. R. Squillante and G. Entine, “Novel concepts in X-ray and y-ray detection using compound semiconductors,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, vol. 380, no. 1, pp. 160–164, 1996, doi: 10.1016/S0168-9002(96)00301-4.
- [11] S. O. Kasap and J. A. Rowlands, “Review X-ray photoconductors and stabilized a-Se for direct conversion digital flat-panel X-ray image-detectors,” vol. 11, pp. 179–198, 2000, doi: 10.1023/A:1008993813689.
- [12] H. Chen, H. Yan, and Y. Cai, “Effects of Defect on Work Function and Energy Alignment of PbI₂: Implications for Solar Cell Applications,” *Chemistry of Materials*, vol. 34, no. 3, pp. 1020–1029, Feb. 2022, doi: 10.1021/acs.chemmater.1c03238.

- [13] C. Lee *et al.*, “Cost-efficient, effect of low-quality pbi2 purification to enhance performances of perovskite quantum dots and perovskite solar cells,” *Energies (Basel)*, vol. 14, no. 1, Jan. 2021, doi: 10.3390/en14010201.
- [14] N. J. Jeon *et al.*, “Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells,” *Nature*, vol. 517, no. 7535, pp. 476–480, Jan. 2015, doi: 10.1038/nature14133.
- [15] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science (1979)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [16] M. A. Pimenta, E. Del Corro, B. R. Carvalho, C. Fantini, and L. M. Malard, “Comparative study of raman spectroscopy in graphene and MoS₂-type transition metal dichalcogenides,” *Acc Chem Res*, vol. 48, no. 1, pp. 41–47, Jan. 2015, doi: 10.1021/ar500280m.
- [17] E. Blundo *et al.*, “Evidence of the direct-to-indirect band gap transition in strained two-dimensional WS₂, MoS₂, and WSe₂,” *Phys Rev Res*, vol. 2, no. 1, Jan. 2020, doi: 10.1103/PhysRevResearch.2.012024.
- [18] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, and A. H. Castro Neto, “2D materials and van der Waals heterostructures,” *Science (1979)*, vol. 353, no. 6298, Jul. 2016, doi: 10.1126/science.aac9439.
- [19] R. Frisenda *et al.*, “Characterization of highly crystalline lead iodide nanosheets prepared by room-temperature solution processing,” *Nanotechnology*, vol. 28, no. 45, Oct. 2017, doi: 10.1088/1361-6528/aa8e5c.
- [20] P. Wangyang, H. Sun, X. Zhu, D. Yang, and X. Gao, “Mechanical exfoliation and Raman spectra of ultrathin PbI₂ single crystal,” *Mater Lett*, vol. 168, pp. 68–71, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2016.01.034.
- [21] M. Zhong *et al.*, “Large-scale 2D PbI₂ monolayers: Experimental realization and their indirect band-gap related properties,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 11, pp. 3736–3741, Mar. 2017, doi: 10.1039/c6nr07924e.
- [22] C. Shen and G. Wang, “Electronic and optical properties of bilayer PbI₂: A first-principles study,” *J Phys D Appl Phys*, vol. 51, no. 3, Jan. 2018, doi: 10.1088/1361-6463/aa9cd5.
- [23] M. Yagmurcukardes, F. M. Peeters, and H. Sahin, “Electronic and vibrational properties of PbI₂: From bulk to monolayer,” *Phys Rev B*, vol. 98, no. 8, Aug. 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.98.085431.
- [24] Y. Ma *et al.*, “Band structure engineering in a MoS₂/PbI₂ van der Waals heterostructure: Via an external electric field,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 41, pp. 28466–28473, 2016, doi: 10.1039/c6cp06046c.
- [25] C. V. Nguyen *et al.*, “Interlayer coupling and electric field controllable Schottky barriers and contact types in graphene/ PbI₂ heterostructures,” *Phys Rev B*, vol. 101, no. 23, Jun. 2020, doi: 10.1103/PhysRevB.101.235419.

- [26] Y. Sun *et al.*, “Band Structure Engineering of Interfacial Semiconductors Based on Atomically Thin Lead Iodide Crystals,” *Advanced Materials*, vol. 31, no. 17, Apr. 2019, doi: 10.1002/adma.201806562.
- [27] R. S. MITCHELL, “Structural polytypism of lead iodide and its relationship to screw dislocations,” *Z Kristallogr Cryst Mater*, vol. 111, no. 1–6, pp. 372–384, Nov. 1959, doi: 10.1524/zkri.1959.111.16.372.
- [28] H. N. Holmes, “The Formation of Crystals in Gels,” *J Phys Chem*, vol. 21, no. 9, pp. 709–733, Dec. 1917, doi: 10.1021/j150180a001.
- [29] J. Wang *et al.*, “Thermal and illumination effects on a PbI₂ nanoplate and its transformation to CH₃NH₃PbI₃ perovskite,” *CrystEngComm*, vol. 21, no. 4, pp. 736–740, 2019, doi: 10.1039/c8ce02048e.
- [30] B. Palosz, “The structure of PbI₂ polytypes 2H and 4H: a study of the 2H-4H transition,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 2, no. 24, pp. 5285–5295, Jun. 1990, doi: 10.1088/0953-8984/2/24/001.
- [31] T. Unagami, “Electrical Conductance Characteristics of Single-Crystal Lead Iodide Grown in Gels,” *J Electrochem Soc*, vol. 146, no. 8, pp. 3110–3113, Aug. 1999, doi: 10.1149/1.1392439.
- [32] X. H. Zhu *et al.*, “Synthesis and characterization of PbI₂ polycrystals,” *Crystal Research and Technology*, vol. 41, no. 3, pp. 239–242, Mar. 2006, doi: 10.1002/crat.200510567.
- [33] Y. Cho, H. R. Jung, and W. Jo, “Halide perovskite single crystals: growth, characterization, and stability for optoelectronic applications,” Jun. 07, 2022, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d2nr00513a.
- [34] M. Thinkhan, *Group Theory and Quantum Mechanics*. New York: McGraw-Hill, 1964.
- [35] Y.-C. Chang and R. B. James, “Phonon dispersion and polar-optical scattering in 2H PbI₂,” *Phys Rev B*, vol. 55, no. 13, pp. 8219–8225, Apr. 1997, doi: 10.1103/PhysRevB.55.8219.
- [36] Z. Zhang, W. Zheng, W. Wang, D. Zhong, and F. Huang, “Anisotropic temperature-dependence of optical phonons in layered PbI₂,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 49, no. 4, pp. 775–779, Apr. 2018, doi: 10.1002/jrs.5341.
- [37] S. Nakashima, H. Yoshida, T. Fukumoto, and A. Mitsuishi, “Raman Spectra of CdCl₂, CdBr₂ and CdI₂,” *J Physical Soc Japan*, vol. 31, no. 6, pp. 1847–1847, Dec. 1971, doi: 10.1143/JPSJ.31.1847.
- [38] R. Zallen and M. L. Slade, “Inter-polytype conversion and layer-layer coupling in PbI₂,” *Solid State Commun*, vol. 17, no. 12, pp. 1561–1566, Dec. 1975, doi: 10.1016/0038-1098(75)90996-5.
- [39] S. Nakashima, “Raman study of polytypism in vapor-grown PbI₂,” *Solid State Commun*, vol. 16, no. 9, pp. 1059–1062, May 1975, doi: 10.1016/0038-1098(75)90003-4.

- [40] E. Bolen, E. Deligoz, and H. Ozisik, “Origin of low thermal conductivity in monolayer PbI₂,” *Solid State Commun*, vol. 327, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.ssc.2021.114223.
- [41] G. Lucovsky, R. M. White, W. Y. Liang, R. Zallen, and Ph. Schmid, “The lattice polarizability of PbI₂,” *Solid State Commun*, vol. 18, no. 7, pp. 811–814, Jan. 1976, doi: 10.1016/0038-1098(76)90211-8.
- [42] C. Julien, H. S. Mavi, and A. Chévy, “Temperature Dependence of the Vibrational Properties of PbI₂,” *physica status solidi (b)*, vol. 177, no. 1, pp. 143–155, May 1993, doi: 10.1002/pssb.2221770110.
- [43] Y. Wang, Y. Y. Sun, S. Zhang, T. M. Lu, and J. Shi, “Band gap engineering of a soft inorganic compound PbI₂ by incommensurate van der Waals epitaxy,” *Appl Phys Lett*, vol. 108, no. 1, Jan. 2016, doi: 10.1063/1.4939269.
- [44] X. Liu *et al.*, “Whispering gallery mode lasing from hexagonal shaped layered lead iodide crystals,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 1, pp. 687–695, Jan. 2015, doi: 10.1021/nn5061207.
- [45] A. S. Toulouse, B. P. Isaacoff, G. Shi, M. Matuchová, E. Kioupakis, and R. Merlin, “Frenkel-like Wannier-Mott excitons in few-layer Pb I₂,” *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 91, no. 16, Apr. 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.91.165308.
- [46] Capozzi V., Fontana A., Fontana M. P., Mariotto G., Montagna M., and Villani G., “Raman Scattering in PbI₂,” *Phys. Star. Sol*, vol. 39, no. 11, p. 556, 1976.
- [47] I. C. Schlüter and M. Schlüter, “Electronic structure and optical properties of PbI₂,” *Phys Rev B*, vol. 9, no. 4, pp. 1652–1663, 1974, doi: 10.1103/PhysRevB.9.1652.
- [48] J. Robertson, “Tight binding band structure of PbI₂ using scaled parameters,” *Solid State Commun*, vol. 26, no. 11, pp. 791–794, Jun. 1978, doi: 10.1016/0038-1098(78)90744-5.
- [49] M. Zhou, W. Duan, Y. Chen, and A. Du, “Single layer lead iodide: Computational exploration of structural, electronic and optical properties, strain induced band modulation and the role of spin-orbital-coupling,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 37, pp. 15168–15174, Oct. 2015, doi: 10.1039/c5nr04431f.
- [50] Y. Wang, C. Xu, J. Zhang, X. Du, and Y. Yan, “Electronic band structure and magnetic properties of I vacancy and nonmetallic atoms doped single layer PbI₂,” *J Magn Magn Mater*, vol. 463, pp. 36–43, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.jmmm.2018.05.023.
- [51] S. Golovynskyi *et al.*, “Free exciton and bound excitons on Pb and I vacancies and O and I substituting defects in PbI₂: Photoluminescence and DFT calculations,” *Appl Surf Sci*, vol. 624, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.apsusc.2023.157128.
- [52] D. Acuña, B. Krishnan, S. Shaji, S. Sepúlveda, and J. L. Menchaca, “Growth and properties of lead iodide thin films by spin coating,” *Bulletin of Materials Science*, vol. 39, no. 6, pp. 1453–1460, Oct. 2016, doi: 10.1007/s12034-016-1282-z.

- [53] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, "J. TAUC et al. : Optical Properties and Electronic Structure of Ge Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium," in *phys. stat. sol.*, vol. 15, 1969, p. 627.
- [54] M. Cardona and R. Merlin, "Light Scattering in Solids IX," Springer-Verlag, 2006. doi: 10.1007/978-3-540-34436-0_1.
- [55] C. V. RAMAN and K. S. KRISHNAN, "A New Type of Secondary Radiation," *Nature*, vol. 121, no. 3048, pp. 501–502, Mar. 1928, doi: 10.1038/121501c0.
- [56] J. R. . Ferraro, Kazuo. Nakamoto, and C. W. . Brown, *Introductory Raman spectroscopy*. Academic Press, 2003.
- [57] "Theory of the first-order Raman effect in crystals," *Proc R Soc Lond A Math Phys Sci*, vol. 275, no. 1361, pp. 218–232, Sep. 1963, doi: 10.1098/rspa.1963.0166.
- [58] P. Y. Yu and M. Cardona, "Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties, 4th Edition."
- [59] HORIBA Jobin Yvon, "T64000 System User Manual," 2009, *HORIBA Scientific*.
- [60] Oxford Instruments, "Espectrômetro Andor Kymera 328i."
- [61] Oxford Instruments, "Espectrômetro Raman WITec Alpha 300RA."
- [62] W. C. Sanders, "Atomic Force Microscopy; Fundamental Concepts and Laboratory Investigations."
- [63] B. Voigtländer, *NanoScience and Technology Atomic Force Microscopy Second Edition*. [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/3705>
- [64] M. Shkir, I. S. Yahia, S. Alfaify, M. M. Abutalib, and S. Muhammad, "Facile synthesis of lead iodide nanostructures by microwave irradiation technique and their structural, morphological, photoluminescence and dielectric studies," *J Mol Struct*, vol. 1110, pp. 83–90, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.molstruc.2016.01.014.
- [65] O. Shargaieva, L. Kuske, J. Rappich, E. Unger, and N. H. Nickel, "Building Blocks of Hybrid Perovskites: A Photoluminescence Study of Lead-Iodide Solution Species," *ChemPhysChem*, vol. 21, no. 20, pp. 2327–2333, Oct. 2020, doi: 10.1002/cphc.202000479.
- [66] P. Bajpai, "Optical Properties of Paper," in *Biermann's Handbook of Pulp and Paper*, Elsevier, 2018, pp. 237–271. doi: 10.1016/b978-0-12-814238-7.00011-8.
- [67] E. Lifshitz, M. Yassen, L. Bykov, and I. Dag, "Continuous photoluminescence, time resolved photoluminescence and optically detected magnetic resonance measurements of PbI₂ nanometer-sized particles, embedded in SiO₂ films," *J Lumin*, vol. 70, no. 1–6, pp. 421–434, Oct. 1996, doi: 10.1016/0022-2313(96)00076-2.
- [68] C. Borghesi, E. Radicchi, L. Belpassi, D. Meggiolaro, F. De Angelis, and F. Nunzi, "The nature of the lead-iodine bond in PbI₂: A case study for the modelling of lead halide perovskites," *Comput Theor Chem*, vol. 1164, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.comptc.2019.112558.

- [69] T. Meier *et al.*, “Impact of excess PbI₂ on the structure and the temperature dependent optical properties of methylammonium lead iodide perovskites,” *J Mater Chem C Mater*, vol. 6, no. 28, pp. 7512–7519, 2018, doi: 10.1039/c8tc02237b.
- [70] D. W. J. Cruickshank, H. J. Juretschke, N. Kato, R. L. Snyder, J. Fiala, and H. J. Bunge, *The Basics of Crystallography and Diffraction: Fourth Edition*, vol. 2.
- [71] Tilley R. J. D., *Crystals and Crystal Structures*. Wiley, 2006.

Apêndice A – Determinação dos Parâmetros de Rede do cristal de PbI_2

A ordem dos espaçamentos interatômicos num cristal é da ordem de angstroms (\AA). Dessa forma, a posição dos átomos na estrutura cristalina de um cristal pode ser determinada a partir das medidas de difração de raios-X, uma vez que esse tipo de radiação possui comprimento de onda da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas. Um cristal pode ser definido pelos índices de Miller (hkl), composto por famílias de planos cristalinos. O efeito de difração ocorre quando a diferença de caminho percorrida por uma radiação incidente (no nosso caso os raios- X), é igual um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação [70]. Essa é a condição imposta pela Lei de Bragg, é escrita por:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta , \quad (\text{A.1})$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é o espaçamento interplanar e representa a diferença de caminho encontrada pela radiação incidente e θ é ângulo de difração, também chamado de ângulo de Bragg. Na Figura A.1 mostramos uma representação da difração de Bragg.

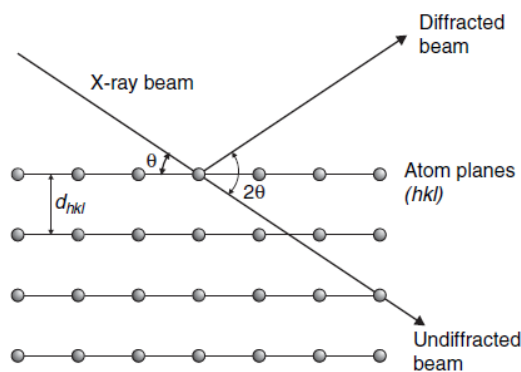


Figura A.1: Representação geométrica da lei de Bragg para a difração de raios X para uma família de planos cristalinos. [71].

A estrutura cristalina do PbI_2 foi obtida a partir da técnica de difração de Raios X, no Laboratório de Cristalografia da UFMG (LabCri) do Departamento de Física. A medida foi realizada utilizando o Difratorômetro Panalytical-Empyrian II na configuração de reflexão e foi-

se usado as linhas de radiação características $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ do cobre (Cu) que possuem comprimentos de onda iguais a $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ e $\lambda = 1.544426 \text{ \AA}$, respectivamente.

Os parâmetros de rede a e c foram obtidos pelas seguintes equações:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (\text{A.2})$$

$$a = \sqrt{\frac{h^2 + hk + k^2}{\frac{3}{4} \left(\frac{1}{d_{hkl}^2} - \frac{l^2}{c^2} \right)}}, \quad (\text{A.3})$$

$$c = \sqrt{\frac{l^2}{\frac{1}{d_{hkl}^2} - \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right)}}, \quad (\text{A.4})$$

onde h , k e l são índices de Miller, e podem ser obtidos pelas reflexões de Bragg, obtidos pelo difratograma. A equação (A.2) representa a relação para os espaçamentos interplanares para o sistema cristalino trigonal. Os parâmetros de rede a e c da célula unitária para a fase 2H do PbI_2 , e podem ser obtidos pelas equações (A.3) e (A.4).