

DOI: 10.63527/1607-8829-2025-2-5-16

Луцюк Ю.В.¹ (<https://orcid.org/0000-0003-1776-6734>),
Крамар В.М.^{1,2} (<https://orcid.org/0000-0002-3185-4338>),
Константинович І.А.^{1,2} (<https://orcid.org/0000-0001-6254-6904>),
Войцехівська О.М.¹ (<https://orcid.org/0000-0003-2118-231X>)

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна;
²Інститут термоелектрики НАН та МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна

Автор-кореспондент: Крамар В.М., e-mail: v.kramar@chnu.edu.ua

Вплив акустичних фононів на термоелектричні властивості наноплівки дийодиду свинцю

У наближенні пружного континууму методами теорії пружності досліджено вплив просторових обмежень на швидкості поширення акустичних фононів у плоских квазідвовимірних наноструктурах (наноплівках) на основі шаруватого напівпровідника 2H-PbI_2 , величину коефіцієнта теплопровідності та термоелектричну добротність таких структур. Показано, що найбільший вплив на величину коефіцієнта теплопровідності наноплівки дийодиду свинцю справляють акустичні фонони, що належать гілці дилатаційних коливань атомів кристалічної ґратки. Переважним механізмом релаксації усіх типів обмежених акустичних фононів у наноплівці за умови помірної концентрації домішок в ній є фонон-фононна (Umklapp) взаємодія, ефективність якої щодо розсіювання залежить від товщини наноплівки та її температури. Від цих параметрів також залежить швидкість поширення фононів. Указані фактори спричиняють стрімке зменшення коефіцієнта теплопровідності наноплівки із зменшенням її товщини і збільшенням температури, що сприяє збільшенню термодинамічної добротності наноструктури. Оцінка величини термодинамічної добротності ультратонких (у декілька шарових пакетів 2H-PbI_2) плівок дозволяє зробити висновок про їх придатність для створення термоелектричних пристроїв, здатних працювати в області кімнатних температур і вище.

Ключові слова: наноструктура, наноплівка, фонон, спектр частот і групових швидкостей, теплопровідність, термоелектрична добротність, термоелектричні матеріали, дийодид свинцю.

Цитування: Луцюк Ю.В., Крамар В.М., Константинович І.А., Войцехівська О.М. (2025). Вплив акустичних фононів на термоелектричні властивості наноплівки дийодиду свинцю. *Термоелектрика*, (2), 5–16. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2025-2-5-16>

Вступ

Розвиток технологій синтезу наноматеріалів для потреб сучасної електроніки супроводжується активним дослідженням усього спектра їхніх фізичних властивостей. Це пояснюється перспективами використання низьковимірних, зокрема квазідвовимірних, структур для створення різноманітних, у тому числі й термоелектричних, електронних пристроїв, здатних працювати в діапазоні кімнатних і значно вищих температур [1–5].

Найбільш придатними для створення таких наноструктур вважаються шаруваті напівпровідники: дийодиди германію, олова та свинцю [6, 7], останній з яких – PbI₂ – вирізняється достатньо високою стійкістю, на відміну, наприклад, від GeI₂ [8, 9]. До того ж, розроблено декілька технологій одержання наноструктур на його основі. Зокрема, плоскі кристалічні структури гексагональної симетрії товщиною у декілька шарів дийодиду свинцю отримуються методами осадження з пари [6, 10], вирощування з колоїдних розчинів [11] або механічного відшарування від об'ємних кристалів 2H-PbI₂ [12]. Це робить його особливо привабливим для створення різноманітних електронних пристроїв на їх основі: планарних джерел світла [6] і сонячних елементів [13], високотемпературних детекторів X- та γ-випромінювання [14, 15], а для також потреб термоелектрики [16].

З точки зору пошуку матеріалів, придатних для створення ефективних термоелектричних пристроїв, увага звертається на такі, що володіють високою електропровідністю, великими значеннями термо-е.р.с. та низькою теплопровідністю [1]. Така комбінація властивостей забезпечує досягнення достатньої великих значень термоелектричної добротності матеріалу

$$zT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa}, \quad (1)$$

(тут σ – питома електропровідність, S і κ – коефіцієнти Зеєбека і теплопровідності, відповідно). Вплив на електро- та теплопровідність напівпровідникових низьковимірних структур можливий через зміну їх фононних спектрів, оскільки термічна активація домішкової провідності та теплообмін в них здійснюється в основному за рахунок акустичних фононів. Спектри ж частот і групових швидкостей таких структур суттєво перебудовуються при зміні їх розмірів. Зокрема, зменшення товщини наноплівок приводить до зменшення групових швидкостей акустичних фононів і, як наслідок, до зміни їх теплопровідності. Отже, відповідним підбором розмірів структури можна вирішувати задачі фононної інженерії [17, 18].

Протягом двох останніх десятиліть опублікована чимала кількість результатів експериментальних і теоретичних досліджень фононного спектра та термоелектричних властивостей масивних (3D), тонких і моношарових (2D) кристалічних структур PbI₂ [19–23]. Проте вказані результати дослідження різних за розмірами структур були отримані різними методами, а тому не можуть бути поширені на процес визначення їх термоелектричних властивостей при довільних значеннях товщини.

Керуючись концепцією фононної інженерії та ідеєю дослідження трансформації фононного спектра у рамках єдиного підходу, нами здійснено розрахунок спектрів частот і групових швидкостей акустичних фононів у наноплівках $2H-PbI_2$ [24] та проаналізовано зміни середніх швидкостей їх поширення при змінах товщини наноплівки і температури [25].

Показано, що дисперсійні криві енергій і групових швидкостей усіх мод обмежених акустичних фононів змінюються нелінійно при змінах як довжини хвильового вектора фонона, так і товщини наноплівки. Зокрема, із зменшенням товщини швидкості поширення фононів, залежно від їх поляризації та температури, можуть зменшуватись у рази для фононів *shear*-поляризації та у десятки разів – для *SA*- і *AS*-поляризацій [26]. Цей результат підтверджує припущення про можливість здійснення тюнінгу фізичних, у тому числі й термоелектричних, властивостей наноплівок $2H-PbI_2$ відповідним підбором їхньої товщини.

Метою даної статті є оцінка впливу зміни товщини наноплівок типу $2H-PbI_2$ на значення коефіцієнту теплопровідності та, відповідно, їх термоелектричної добротності.

1. Постановка задачі та вибір моделі дослідження

Поширення акустичних фононів, а відповідно і тепла, у квазідвовимірних структурах зазвичай описуються у рамках моделі пружного континууму [26, 27], що дає змогу подати ґраткову складову κ_L коефіцієнта теплопровідності $\kappa = \kappa_e + \kappa_L$ у вигляді формули

$$\kappa_L = \frac{1}{4\pi k_B T^2 d} \sum_{\alpha, n} \int_0^{q_{\max}} [\hbar \omega_n^\alpha(q) v_n^\alpha(q)]^2 \tau_c(\omega_n^\alpha) \frac{\exp\left(\frac{\hbar \omega_n^\alpha(q)}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar \omega_n^\alpha(q)}{k_B T}\right) - 1\right)^2} q dq, \quad (2)$$

отриманої з урахуванням густини станів фононної системи [17]. Тут k_B – стала Больцмана, d – товщина наноплівки, α , $\omega_n^\alpha(q)$ і $v_n^\alpha(q)$ – відповідно, поляризація, частота і групова швидкість фонона з n -ої гілки спектра; q – квазіімпульс, а $\tau_c(\omega_n^\alpha)$ – повний час релаксації фонона. Для визначення останнього зазвичай використовується модель Дебая-Каллауея з урахуванням усіх можливих механізмів релаксації: фонон-фононного розсіювання, розсіювання фононів на вільних поверхнях, домішках і дислокаціях [18, 28].

Електронна складова коефіцієнта теплопровідності κ_e , згідно закону Відемана-Франца-Лоренца, пов'язана з електропровідністю σ співвідношенням

$$\kappa_e = L\sigma T, \quad (3)$$

де L – стала Лоренца [16].

Згідно (2), для обчислення κ_L необхідно мати явний вигляд дисперсійних залежностей частот і групових швидкостей. Частоти $\omega_n^\alpha(q)$ можна отримати у рамках моделі пружного континууму як розв'язок секулярної задачі, побудованої на рівняннях

коливань у пружному середовищі, які містять характеристики як коливань (компоненти вектора зміщень), так і середовища (його густина ρ та пружні константи c_{ij}). Вигляд рівнянь руху усіх можливих типів акустичних коливань, характерних для наноструктур гексагональної симетрії – коливань зсуву (*shear*), згину (*flexural*) та розтягу (*dilatational*) – разом з аналізом розв’язків, отриманих числовими методами на прикладі AlN/GaN/AlN, наведений у роботі [27].

З метою одержання аналітичних залежностей $\omega_n^\alpha(q)$ нами запропонований спосіб розв’язку подібної задачі для структур типу наноплівки з використанням розвинення у ряд Фур’є амплітуд шуканих компонент вектора зміщень пружних коливань атомів кристалічної ґратки [29]. Це дало змогу встановити залежності енергій $\hbar\omega_n^\alpha(q)$ і групових швидкостей $v_n^\alpha(q)$ кожної з мод акустичних коливань від величини хвильового вектора q . У випадку задачі з крайовими умовами, що відповідають вільним (ненавантаженим) поверхням наноплівки, вони визначаються формулами

$$\omega_n^{sh}(q) = \sqrt{\frac{c_{66}q^2 + c_{44}(n\pi/d)^2}{\rho}}, \quad (4)$$

$$v_n^{sh}(q) = \frac{c_{66}q}{\sqrt{\rho_0(c_{66}q^2 + (\frac{\pi n}{d})^2 c_{44})}} \quad (5)$$

– для гілки коливань зсуву,
та

$$\omega_n^{SA/AS}(q) = \sqrt{\frac{F_{1n}(q) \pm \sqrt{F_{2n}(q)}}{2\rho}}, \quad (6)$$

$$v_n^{SA/AS}(q) = \{[(c_{11} + c_{44})\sqrt{F_{2n}(q)} \pm (\frac{n\pi}{d})^2[2(c_{13} + c_{44})^2 - (c_{11} - c_{44})(c_{33} - c_{44})]]q \pm \pm(c_{11} - c_{44})^2 q^3\} [2\rho F_{2n}(q)(F_{1n}(q) \pm \sqrt{F_{2n}(q)})]^{-1/2} \quad (7)$$

– для гілок дилатаційних (SA) та флексуральних (AS) фононів. Тут n – номер моди (квантове число коливного стану), d – товщина наноплівки (параметр, що задається), а

$$F_{1n}(q) = (c_{11} + c_{44})q^2 + (n\pi/d)^2(c_{33} + c_{44}) \quad (8)$$

і

$$F_{2n}(q) = (c_{11} - c_{44})^2 q^4 + 2(n\pi/d)^2[2(c_{33} + c_{44})^2 - (c_{11} - c_{44})(c_{33} - c_{44})]q^2 + (n\pi/d)^4(c_{33} - c_{44})^2 \quad (9)$$

– допоміжні функції [29]. У випадку $n = 0$ формули (2–5) визначають, відповідно, закони дисперсії швидкості TA_2 -, LA - і TA_1 -мод нормальних коливань у масивному (3D)

кристалі.

Нижче наведено деталі розрахунку коефіцієнта ґраткової теплопровідності з використанням залежностей (4–7) та оцінка термоелектричної добротності наноплівок гексагональної симетрії типу $2H\text{-PbI}_2$.

2. Методика і результати розрахунків

Особливістю структури шаруватого напівпровідника PbI_2 є те, що в напрямку росту його шарів утворюються практично плоскі поверхні без обірваних зв'язків [30]. Через низьку щільність дефектів поверхні квазідвовимірних структур PbI_2 практично ідеально гладкі [11], а завдяки високій рухливості носіїв вони характеризуються високою електропровідністю, зумовленою активацією домішкової провідності акустичними фононами [16]. Тому розсіюванням фононів на поверхнях знехтуємо і будемо враховувати тільки фонон-фононне розсіювання та розсіювання на іонізованих домішках.

У моделі Дебая-Каллауея враховується обидва механізми фонон-фононного розсіювання – нормальне (N) розсіювання та Umklapp-процеси (U), час релаксації для кожного з яких визначається формулами, наведеними у [28]. У прийнятих тут позначеннях їх можна подати у вигляді

$$\frac{1}{\tau_N(\omega_n^{\text{SA}})} = \frac{k_B^3 \gamma_{\text{SA}}^2 V_0}{\hbar^2 M (v^{\text{SA}})^5} (\omega_n^{\text{SA}})^2 T^3, \quad \frac{1}{\tau_N(\omega_n^{\text{AS/sh}})} = \frac{k_B^4 \gamma_{\text{AS/sh}}^2 V_0}{\hbar^3 M (v^{\text{AS/sh}})^5} \omega_n^{\text{AS/sh}} T^4, \quad (10)$$

$$\frac{1}{\tau_U(\omega_n^\alpha)} = \frac{\hbar \gamma_\alpha^2 V_0}{M \Theta_\alpha (v^\alpha)^2} (\omega_n^\alpha)^2 T \exp\left(-\frac{\Theta_\alpha}{3T}\right) \quad (\alpha = sh, SA, AS), \quad (11)$$

а у випадку розсіювання на точкових дефектах –

$$\frac{1}{\tau_{\text{imp}}(\omega_n^\alpha)} = A(\omega_n^\alpha)^4. \quad (12)$$

Тут k_B і \hbar – сталі, відповідно, Больцмана і Планка; γ_α , Θ_α і v_α – параметр Грюнайзена, температура Дебая і швидкість поширення фононів α -поляризації; V_0 і M – відповідно, об'єм і усереднена маса, в розрахунку на один атом у кристалі [28].

Згідно правила Матіссена (Matthiessen's rule) повний час релаксації визначається з рівності

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_U} + \frac{1}{\tau_{\text{imp}}}. \quad (13)$$

що дає змогу, підставивши його у (2), обчислити коефіцієнт теплопровідності κ_L . Значення необхідних для цього параметрів γ_α і Θ_α оцінювалися нами наступним чином.

Інтенсивність розсіювання іонами домішками A визначається їх концентрацією. Відома оцінка цієї величини для кристалів Si – $0.132 \cdot 10^{-44} \text{ c}^3$ [28, 31] та близька до неї –

$(0.11...0.31) \cdot 10^{-44} \text{ с}^3$ для GaAs [32]. Параметр Грюнайзена виражається через термодинамічні параметри кристалу – об’ємний коефіцієнт термічного розширення α_v , питому теплоємність при сталому тиску c_p та швидкість поширення звуку в середовищі v [33]

$$\gamma = \alpha_v v^2 / c_p. \quad (14)$$

Наведені на рис. 1 результати розрахунків отримані нами на прикладі наноплівки шаруватого кристалу гексагональної симетрії (політип $2H\text{-PbI}_2$): параметри ґратки $a = 4.55 \text{ \AA}$ – у площині півки та $c = 6.98 \text{ \AA}$ – у перпендикулярному напрямку; об’єм $V_0 = \sqrt{3}a^2c / 6$ та усереднена маса $M = 153.56 \text{ а.о.м.}$ [23].

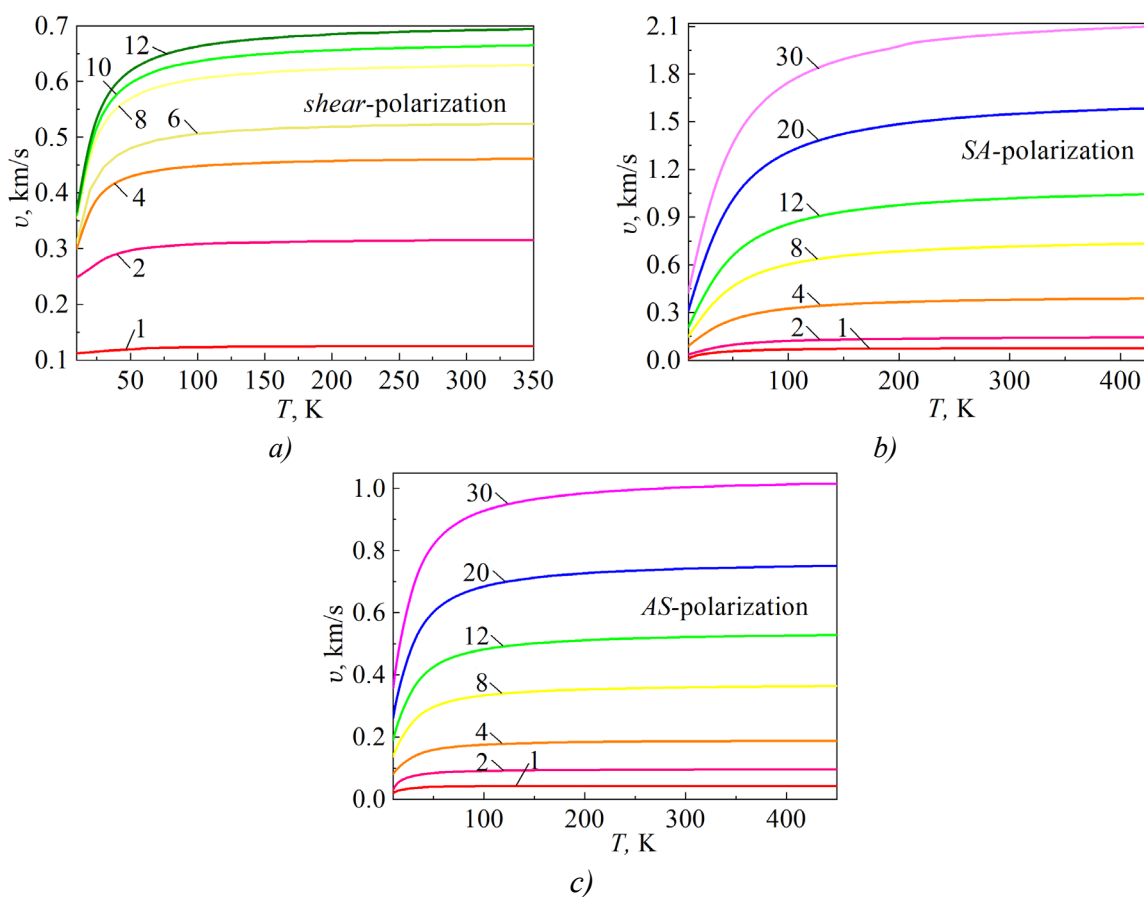


Рис. 1. Температурні залежності усереднених швидкостей поширення коливань зсуву (а), розтягу (b) та згину (c) у наноплівках товщиною $d = Nc$ (кількість шарових пакетів $2H\text{-PbI}_2$ N указана цифрою біля відповідної кривої)

У якості параметрів α_v і c_p нами використані значення, відповідно, $108 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [34] та $170.7 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ [9], виміряні у масивних кристалах дийодиду свинцю при температурі 300 К. Швидкість v поширення коливань кожної з поляризацій $\alpha = \{sh, SA, AS\}$ вважалася рівною усередненому значенню групових швидкостей \bar{v}^α фонів відповідної гілки фононного спектра, обчислених нами для наноплівки типу $2H\text{-PbI}_2$ різної товщини $d = Nc$ та температури T за методикою, описаною у роботі [25]. Параметр Θ_α для кожної

гілки фононного спектра визначається найбільшим значенням ω_{\max}^{α} частоти коливного стану з квантовим числом n , що береться до уваги при заданій товщині наноплівки (дебаївська, або обрізаюча частота [35]).

Згідно результатів цих розрахунків, загальною для фононів усіх поляризацій є тенденція до зменшення величин усереднених швидкостей за умови зменшення товщини наноплівки. Збільшення температури приводить до їх зростання за нелінійним законом з виходом на насичення при досягненні температур, вищих за кімнатну.

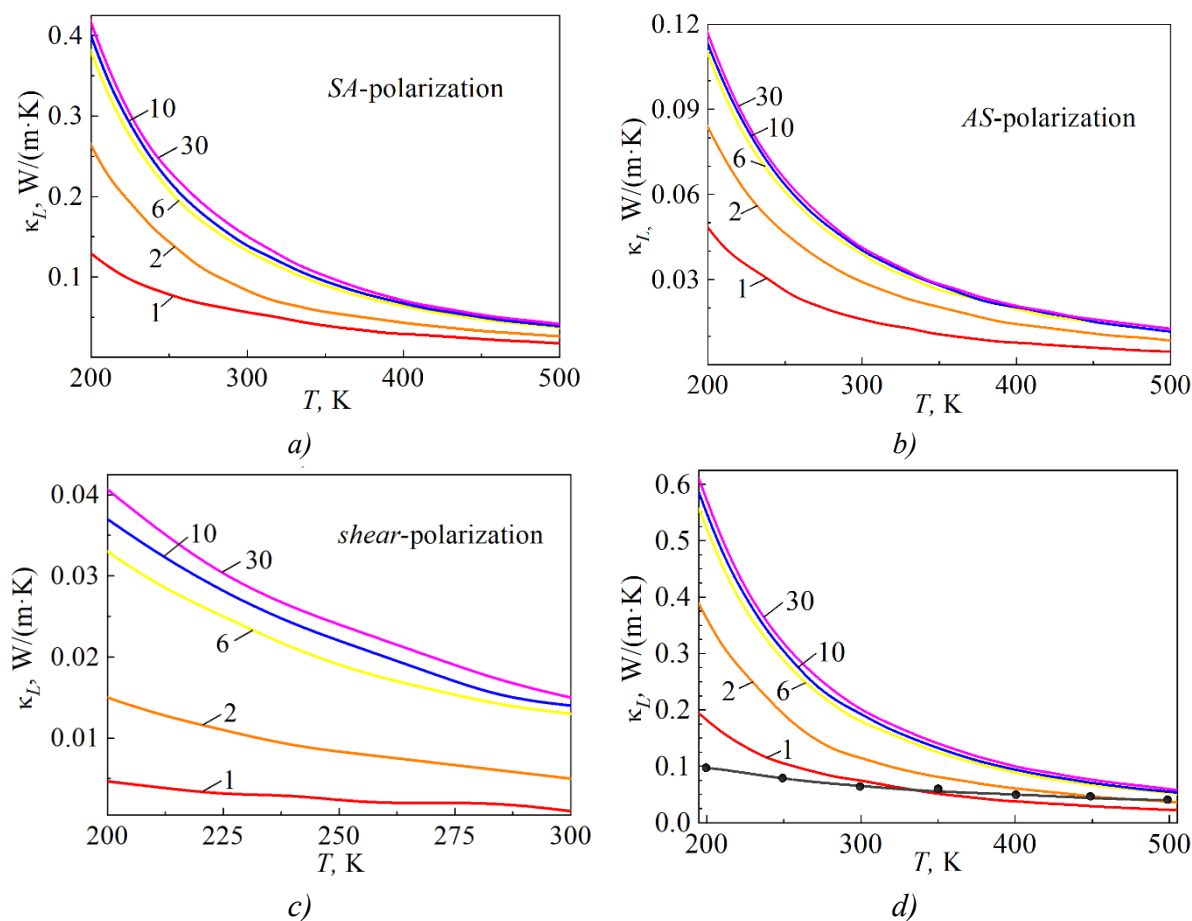


Рис. 2. Температурні залежності парціальних складових (a, b, c) і загального значення (d) коефіцієнта теплопровідності кристалічної ґратки наноплівки різної товщини (вказана кількість N шарових пакетів 2H-PbI_2). Лінія $\text{—}\bullet\text{—}$ побудована за даними [16]

Результати розрахунків коефіцієнта теплопровідності, що визначається розсіюваннями фононів кожної з гілок обмежених акустичних коливань у наноплівках дийодиду свинцю, виконаних у рамках обраних наближень, наведені на рис. 2.

Нарешті, скориставшись значеннями S і σ , обчисленими у [16] для моношарового дийодиду свинцю при різних температурах, поклавши $L = 2.5 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$ та використовуючи наведені тут температурні залежності коефіцієнта теплопровідності, можемо оцінити величину термодинамічної добротності (1). Одержані значення ZT у випадку наноплівки 2H-PbI_2 ($N = 1$), легованої домішками донорного і акцепторного типу з концентрацією $1.9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, наведені у таблиці 1.

Таблиця 1

Оцінка величини термодинамічної добротності ZT моношарової наноплівки дийодиду свинцю з електронним (ZT_e) та дірковим (ZT_h) типом провідності

ZT		300 К	345 К	400 К	500 К
ZT_e	наші розрахунки	0.6	1.33	2.07	3.54
	дані [16]	1	1.33	1.67	2.33
ZT_h	наші розрахунки	0.32	0.47	0.35	0.3
	дані [16]	0.4	0.47	0.33	0.23

3. Обговорення і висновки

Аналіз отриманих результатів показав наступне.

1. Для усіх типів коливань в області температур понад 200 К домінуючим виявляється внесок релаксації фононів за рахунок Umklapp-процесів. Внесок нормального механізму фонон-фононного розсіювання не перевищує 0.5% від внеску Umklapp-процесів за будь-яких значень товщини і температури наноплівки. Розсіювання на іонізованих домішках при значенні параметра $A = 2 \cdot 10^{-44} \text{ с}^3$, що відповідає середньому ступеню легування, збільшує парціальні складові κ_L^α коефіцієнта теплопровідності на 2...30%, залежно від товщини наноплівки і поляризації фононів.
2. Найбільший внесок у значення коефіцієнта ґраткової теплопровідності (2) зумовлений розсіюванням фононів SA -поляризації (рис. 2, *a*). Величини парціальних складових κ_L^{AS} (рис. 2, *b*) і κ_L^{sh} (рис. 2, *c*) набувають значень, відповідно, у 2.6...3.8 та 10...27.5 раз менших, залежно від товщини і температури наноплівки.
3. Зменшення швидкостей поширення акустичних фононів із зменшенням товщини наноплівки приводить до зменшення величин парціальних (рис. 2, *a-c*) складових і сумарного значення коефіцієнта ґраткової теплопровідності (рис. 2, *d*).
4. При збільшенні температури від 200 до 500 К коефіцієнт ґраткової теплопровідності наноплівок $2H\text{-PbI}_2$ стрімко зменшується за нелінійним законом (рис. 2, *d*). У разі ультратонких (товщиною до $N = 6$ шарових пакетів $2H\text{-PbI}_2$) наноплівок величина такого зменшення становить 4, а для більших значень N – майже 6 разів. При температурах понад 500 К коефіцієнт κ_L , як і швидкості поширення фононів, практично не змінюються. Ці результати узгоджуються з даними інших авторів. За результатами теоретичних розрахунків, опублікованих у статті [16], коефіцієнт теплопровідності кристалічної ґратки моношарового $2H\text{-PbI}_2$ в указаному інтервалі зменшується від 0.096 до 0.04 Вт/(м·К) (див. рис. 2, *d*), а обчислене авторами [23] його значення для кімнатних температур становить 0.052 Вт/(м·К). Розбіжності результатів, отриманих нами і в указаних тут статтях, пояснюються використанням різних наборів параметрів розрахунку, моделей та методів, на яких вони ґрунтуються. Зазначимо також, що за даними експериментальних вимірювань [19] коефіцієнт теплопровідності кристалічної масивного дийодиду свинцю перевищує наведені тут значення для наноплівок на його основі. Для напрямку, що відповідає площинам

шарових пакетів, його значення при температурі 300 К становить 0.681 Вт/(м·К) і також стрімко зменшується до 0.391 Вт/(м·К) при 497.5 К.

- Оцінка величини термоелектричної добротності, виконана на прикладі моношарової наноплівки $2H\text{-PbI}_2$, узгоджується з даними авторів статті [16] та підтверджує їхній прогноз щодо перспективності використання квазідвовимірних структур на основі дийодиду свинцю для створення термоелектричних пристроїв для роботи в діапазоні кімнатних і вище температур. Коефіцієнт теплопровідності кристалічної ґратки наноплівки $2H\text{-PbI}_2$, утворених з двох і більше шарових пакетів, при температурах понад 400 К наближається до значення, отриманого у випадку моношарової плівки (рис. 2, *d*). Це дає підставу сподіватись також і в їх придатності до використання в якості термоелектричних матеріалів. Температурний діапазон і величина добротності очевидно будуть різними у наноплівках різної товщини через залежність від неї параметрів, що визначають коефіцієнт теплопровідності. Кількісна оцінка цих показників потребує надійно встановлених величин указаних параметрів і на даний час відсутня.

Інформація про авторів

Луцюк Ю.В. – Викладач коледжу Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича.

Крамар В.М. – Доктор фізико-математичних наук, професор, професор кафедри професійної та технологічної освіти і загальної фізики Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича, провідний науковий співробітник Інституту термоелектрики.

Константинович І.А. – Кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри термоелектрики та медичної фізики.

Войцехівська О.М. – Кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри інформаційних технологій і комп'ютерної фізики Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича.

Література

- Anatychuk L.I., Vikhor L.N. (2012). *Thermoelectricity: Monohraf. Vol. IV. Functionally graded thermoelectric materials*. Institute of Thermoelectricity, Kyiv, Chernivtsi. 180 p. ISBN 978-966-399-410-9.
- Tsakalagos T. (2003). Nanostructures and Nanotechnology: Perspectives and New Trends. *Nanostructures: Synthesis, Functional Properties and Applications. NATO Science Series / T. Tsakalagos, I.A. Ovid'ko, A.K. Vasudevan (Eds). Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, Vol. 128. Springer, Dordrecht.*
https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-007-1019-1_1
- Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts Th. & O'Quinn B. (2011). Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature* 413, 597–602. doi:10.1038/35098012.
- Pennelli D. (2014). Review of nanostructured devices for thermoelectric applications.

- Beilstein J. Nanotechnol.* 5, 1268–1284. doi:10.3762/bjnano.5.141
5. Tayari V., Senkovskiy B.V., Rybkovskiy D., et al. (2018). Quasi-two-dimensional thermoelectricity in SnSe. *Phys. Rev. B* 97, 045424. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.045424>
 6. Liu X., Ha S.T., Zhang Q., et al. (2015). Whispering Gallery Mode Lasing from Hexagonal Shaped Layered Lead Iodide Crystals. *ACS Nano* 9(1), 687–695. <https://doi.org/10.1021/nn5061207>
 7. Lu N., Guan J. (2022). Thermoelectric performance of XI_2 ($X = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) bilayers. *Chinese Phys. B* 31, 047201. DOI 10.1088/1674-1056/ac474C
 8. Hu Y.F., Yang J., Yuan Y.Q., & Wang J.W. (2019). GeI_2 monolayer: a model thermoelectric material from 300 to 600 K. *Phil. Magazine* 100(6), 782–796. <https://doi.org/10.1080/14786435.2019.1699670>
 9. Naseri M., Hoat D.M., Salehi K., Amirian S. (2020). Theoretical prediction of 2D XI_2 ($X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) monolayers by density functional theory. *J. Mol. Graph. Model.* 95, 107501. <https://doi.org/10.1016/j.jmglm.2019.107501>
 10. Zhong M., Zhang S., Huang L., et al. (2017). Large-scale 2D PbI_2 monolayers: experimental realization and their band-gap related properties. *Nanoscale* 9(11), 3736–3741. DOI:10.1039/C6NR07924E
 11. Zheng W., Zhang Z., Lin R., et al. (2016). High-crystalline 2D layered PbI_2 with ultrasmooth surface: liquid-phase synthesis and application of high-speed photon detection. *Adv. Electron. Mater.* 2(11), 1600291. DOI:10.1002/aelm.201600291
 12. Wangyang P., Sun H., Zhu X., et al. (2016). Mechanical exfoliation and Raman spectra of ultrathin PbI_2 single crystal. *Mater. Lett.* 168, 68–71. DOI:10.1016/j.matlet.2016.01.034
 13. He K., Zhu J., Li Z. et al. High-sensitive two-dimensional PbI_2 photodetector with ultrashort channel. *Front. Phys.* 18, 63305 (2023) (Special Topic: Two-dimensional Electronic Materials and Devices ISSN: 2095–0462 (Print) 2095–0470 (Online)). <https://doi.org/10.1007/s11467-023-1323-1>
 14. K.S. Shah, F. Olschner, L.P. Moy, et al. (1996). Lead iodide X-ray detection systems. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment.* 380(1–2), 266–270. ISSN 0168-9002, [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(96\)00346-4](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(96)00346-4).
 15. K.S. Shah, P. Bennett, M. Klugerman, et al. (1997). Lead iodide optical detectors for gamma ray spectroscopy. *IEEE Transactions on Nuclear Science* 44(3), 448–450. doi: 10.1109/23.603688.
 16. Peng B., Mei H., Shao H., et al. (2019). High thermoelectric efficiency in monolayer PbI_2 from 300 K to 900 K. *ArXiv: 1811.04244v2 [cond-mat.mtrl-sci]*. <https://www.osti.gov/servlets/purl/1556115>
 17. Zincenco N.D., Nika D.L., Pokatilov E.P., and Balandin A.A. (2007). Acoustic phonon engineering of thermal properties of silicon-based nanostructures. *J. Phys.: Conf. Ser.* 92, 012086. DOI: 10.1088/1742-6596/92/1/012086
 18. Balandin A.A., Pokatilov E.P., Nika D.L. (2007). Phonon engineering in hetero- and

- nanostructures. *J. Nanoelectron. Optoelectron.* 2, 140–170.
<https://doi.org/10.1166/jno.2007.201>
19. Cröll A., Tonn J., Post E., et al. (2017). Anisotropic and temperature-dependent thermal conductivity of PbI₂. *J. Cryst. Growth*, 466, 16–21.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.03.006>
 20. Ran R., Cheng C., Zeng Z., et al. (2019). Mechanical and thermal transport properties of monolayer PbI₂ via first-principles investigations. *Phil. Magazine*, 99(10), 1277–1296.
<https://doi.org/10.1080/14786435.2019.1580818>
 21. Guo P., Stoumpos C.C., Mao L. et al. (2018). Cross-plane coherent acoustic phonons in two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites. *Nat. Commun* 9, 2019. DOI: 10.1038/s41467-018-04429-9
 22. Yağmurcukardeş M., Peeters F.M., Sahin H. (2018). Electronic and vibrational properties of PbI₂: from bulk to monolayer. *Phys. Rev. B* 98, 085431.
DOI: 10.48550/arXiv.1807.09140
 23. Bolen E., Deligoz E., Ozisik H. (2021). Origin of low thermal conductivity in monolayer PbI₂. *Solid State Communications* 327, 114223. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114223>
 24. Lutsiuk Yu., Kramar V., Petryk I. Frequency spectrum and group velocities of acoustic phonons in PbI₂ nanofilms. *Phys. Chem, Solid St.* 23(3), 478–483.
<https://doi.org/10.15330/pess.23.3.478-483>
 25. Lutsiuk Yu. (2024). Temperaturni zalezhnosti userednennykh hrupovykh shvydkostey akustychnykh fononiv u ploskykh nanoplivkakh dyodydu svyntsyu [Temperature dependences of the averaged group velocities of acoustic phonons in flat nanofilms of lead iodide]. *Physics and Educational Technology*, 2, 40–46.
<https://doi.org/10.32782/pet-2024-2-6>
 26. Bannov N., Mitin V., Stroschio M. (1994). Confined acoustic phonons in a free-standing quantum well and their interaction with electrons. *Phys. Stat. Sol.(b)* 183(1), 131–142.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2221830109>
 27. Pokatilov E.P., Nika D.L., Balandin A.A. (2003). Phonon spectrum and group velocities in AlN/GaN/AlN and related heterostructures. *Superlattices and Nanostructures* 33, 155–171.
[https://doi.org/10.1016/S0749-6036\(03\)00069-7](https://doi.org/10.1016/S0749-6036(03)00069-7)
 28. Zhang Y. (2016). First-principles Debye-Callaway approach to lattice thermal conductivity. *J. Materiomics* 2, 237–247. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2016.06.004>
 29. Lutsiuk Yu.V., Kramar V.M. (2020). Analytical Calculation of Frequency Spectrum and Group Velocities of Acoustic Phonons in Quasi-two-dimensional Nanostructures. *J. Nano-Electron. Phys.* 12(5), 05033. [https://doi.org/10.21272/jnep.12\(5\).05033](https://doi.org/10.21272/jnep.12(5).05033)
 30. Street R.A., Mulato M., Schieber M. et al. (2001). Comparative study of PbI₂ and HgI₂ as direct detector materials for high resolution X-ray image. *Proc. SPIE* 4320, 1–12.
DOI:10.1117/12.430858
 31. Holland M.G. Analysis of lattice thermal conductivity. *Phys. Rev.*132, 2461. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.132.2461>
 32. Ansari M., Ashokan V., Indu B., Kumar R. (2012). Lattice thermal conductivity of GaAs.

Acta Phys. Polonica A 121(3), 639–646. DOI:10.12693/APhysPolA.121.639

33. Grüneisen E. (1912). Theorie des festen Zustandes einatomiger Elemente. *Annalen der Physik* 344(12), 257–306. DOI: 10.1002/andp.19123441202
34. Nitsch K., Rodová M. (2002). Thermomechanical measurements of lead halide single crystals. *Phys. stat. solidi (b)* 234(2), 701–709.
DOI:10.1002/1521-3951(200211)234:2<701::AID-PSSB701>3.0.CO;2-1
35. Mingo N. (2003). Calculation of Si nanowire thermal conductivity using complete phonon dispersion relations. *Phys. Rev. B* 68(11), 113308.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.113308>

Submitted: 22.05.2025

Yu.V. Lutsiuk¹ (<https://orcid.org/0000-0003-1776-6734>),
V.M. Kramar^{1,2} (<https://orcid.org/0000-0002-3185-4338>),
I.A. Konstantynovych^{1,2} (<https://orcid.org/0000-0001-6254-6904>),
O.M. Voitsekhivska¹ (<https://orcid.org/0000-0003-2118-231X>)

¹Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
2 Kotsiubynsky str., Chernivtsi, 58012, Ukraine;

²Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES
of Ukraine, 1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine

Effect of Acoustic Phonons on Thermoelectric Properties of Lead Iodide Nanofilms

The effect of spatial confinement on the propagation velocity of acoustic phonons in planar quasi-2D nanostructures (nanofilms) based on the layered semiconductor 2H-PbI₂, thermal conductivity coefficient and thermoelectric figure of merit is investigated within the approximation of elastic continuum using the elasticity theory. It is shown that the biggest influence on the thermal conductivity of lead iodide nanofilms is exerted by acoustic phonons, which belong to the dilatational vibrations of the crystal lattice atoms. The predominant mechanism of relaxation of all types of confined acoustic phonons in a nanofilm at a moderate concentration of impurities is the phonon-phonon (Umklapp) interaction. Its efficiency depends on the nanofilm thickness and temperature. The velocities of phonons propagation also depend on these parameters. These features lead to a rapid decrease of thermal conductivity at smaller nanofilm thickness and bigger temperature, contributing to increasing thermodynamic figure of merit of the nanostructure. Estimation of the thermodynamic figure of merit for ultrathin (several layers of 2H-PbI₂) films bring to the conclusion that they are suitable for the fabrication of thermoelectric devices, which can operate at room and higher temperatures.

Key words: nanostructure, phonon, spectrum of frequencies and group velocities, thermal conductivity, thermoelectric figure of merit, thermoelectric materials, lead iodide.

Submitted: 22.05.2025