

DOI: 10.63527/1607-8829-2025-3-5-17

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 (<https://orcid.org/0000-0001-6254-6904>)

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

Роль акустичних фононів у формуванні термофізичних властивостей наноплівки PbI₂

На основі дисперсійних залежностей частот акустичних фононів у гексагональних квазідвовимірних наноструктурах, раніше отриманих нами у наближенні пружного континууму, розраховано теплоємність, ентропію, вільну енергію (Гельмгольца) та коефіцієнт термодифузії плоских структур нанометрової товщини (наноплівки) діюдиду свинцю. Досліджено залежність цих величин від товщини наноплівки та температури, а також роль різних гілок фононного спектра у формуванні термофізичних властивостей таких структур. Результати розрахунку теплоємності, ентропії, вільної енергії та коефіцієнта термодифузії наноплівок діюдиду свинцю свідчать, що усі вони залежать від товщини наноплівки. Ця залежність особливо виражена у надтонких (товщиною до 8 шаруватих пакетів PbI₂) наноплівках. Абсолютні значення усіх указаних величин зростають із збільшенням температури у наноплівках будь-якої товщини. У діапазоні низьких температур швидкість їх зростання тим менша, чим тонша наноплівка. При температурах понад температуру Дебая зростання теплоємності та ентропії уповільнюється; залежність $C_V(T)$ практично зникає, а швидкість зростання ентропії S зменшується тим сильніше, чим більша товщина наноплівки. Унаслідок відмінності швидкостей зміни ентропії у наноплівках різної товщини в області $T \sim 400$ К відбувається інверсія залежності $S(T)$ – ентропія набуває значень тим більших, чим тонша наноплівка. Швидкість зміни величини вільної енергії по досягненні температури Дебая набуває свого найбільшого значення, так що з подальшим зростанням температури вільна енергія змінюється за лінійним законом із швидкістю, величина якої практично не залежить від товщини наноплівки. Показано, що найбільший вплив на термофізичні процеси, контрольовані значеннями

Цитування: Луцюк Ю.В., Крамар В.М., Константинович І.А. (2025). Роль акустичних фононів у формуванні термофізичних властивостей наноплівок PbI₂. Термоелектрика, (3), 5–17. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2025-3-5-17>

теплоємності, ентропії та вільної енергії, мають фонони поперечних поляризацій – зсуву та згину. Явище ж термодифузії, як і теплопровідності, визначається переважно поздовжніми – дилатаційними фононами.

Ключові слова: наноструктури, наноплівка, дийодид свинцю, акустичні фонони, термофізичні властивості, теплоємність, термодифузія, вільна енергія, ентропія.

Вступ

Процеси глобального потепління дедалі виразніше актуалізують проблему зменшення негативного впливу діяльності людства на навколишнє середовище через зростання теплових відходів виробничих процесів. Одним із перспективних методів зменшення викидів в атмосферу тепла як від енергоємних промислових об'єктів і потужних теплових двигунів, так і від роботи малопотужної апаратури чи побутових приладів є використання термоелектричних рекуператорів відпрацьованого тепла [1]. Співробітниками Інституту термоелектрики НАН України розроблено низку термоелектричних генераторів, що перетворюють енергію теплових відходів в електричну [2–4]. Авторами роботи [5] запропонований спосіб підвищення ефективності термоелектричних перетворювачів шляхом створення багатошарових термоелектричних уніпар – пліткових термоелектричних модулів на тонкій гнучкій підкладці. На думку авторів, такий підхід може забезпечити роботу термоелектричних генераторів, що можуть бути використані в малопотужних мікросистемах сонячної енергії. Це дасть змогу перетворювати в електричну енергію не тільки світла, але й тепла, отриманого конструкцією сонячної батареї.

Аналогічна ідея була запропонована у статті [6] щодо підвищення ефективності систем сонячної енергетики нового покоління, заснованій на використанні гібридних органічно-неорганічних сонячних елементів на основі тонких плівок перовськіту свинцевовмісних органогалогенідів. Прекурсором для їх створення є PbI_2 , що сполучається з метиламонієм $CH_3NH_3^+$ (МА), формаїдинієм $HC(NH_2)_2^+$ (ФА) або їх розчином $FA_xMA_{1-x}PbI_3$ [7–9]. Зазвичай дийодид свинцю вводиться із надлишком з метою пасивації поверхонь на межах зерен перовськіту. Це сприяє кращій кристалізації перовськіту, а тому підвищує ефективність сонячних елементів. На думку авторів [6], за наявності градієнта температури нанорозмірні шари надлишкового PbI_2 , утворені на межах зерен, можуть генерувати термо-е.р.с., джерелом якої є тепло, поглинене конструкцією сонячного елемента. Додавання її до фотостимульованої е.р.с. елемента може підвищувати його ефективність.

Стрімкий розвиток перовськітних технологій сонячної енергетики визначає високу актуальність поглибленого вивчення фізичних властивостей шаруватих наноструктур XI_2 ($X = Si, Ge, Sn, Pb$) та особливостей перебігу фізичних процесів у них [10–12]. Найбільш придатними для їх створення вважаються дийодиди германію, олова та свинцю, останній з яких – PbI_2 – вирізняється достатньо високою стійкістю [12–14]. До того ж, розроблено прості технології одержання наноструктур на його основі. Зокрема, плоскі кристалічні структури гексагональної симетрії товщиною у декілька шарів

дійодиду свинцю отримуються методами осадження з пари [11, 15], вирощування з колоїдних розчинів [16] або механічного відшарування від об'ємних кристалів $2H-PbI_2$ [17]. Це робить його особливо привабливим для створення різноманітних електронних пристроїв на їх основі: планарних джерел світла [16] і сонячних елементів [18], високотемпературних детекторів X - та γ -випромінювання [19, 20], а для також потреб термоелектрики [6].

З огляду на можливість практичного застосування термоелектричних властивостей нанорозмірних структур PbI_2 [6, 21], важливим виглядає вивчення інших теплофізичних, зокрема – термодинамічних, властивостей таких систем.

Метою даної статті є дослідження ролі складових частотного спектра акустичних фононів у формуванні значень термодинамічних функцій (вільної енергії F і ентропії S), молярної теплоємності C_V та коефіцієнта термодифузії наноплівки (НП) дійодиду свинцю $2H-PbI_2$ різної товщини, а також у температурних змінах цих величин.

1. Постановка задачі та вибір моделі дослідження

Вплив акустичних фононів на теплові властивості НП можливий оскільки теплообмін в них здійснюється в основному за рахунок фононів цього типу. Спектри ж частот і групових швидкостей таких структур суттєво перебудовується при зміні їх товщини. Зокрема, її зменшення приводить до зменшення усереднених швидкостей акустичних фононів і, як наслідок, зменшує теплопровідність НП [21]. Природно, що при цьому зазнають змін також і інші їх властивості. Отже, відповідним підбором розміру можна одержувати наноструктури з необхідними тепловими, електричними, оптичними і т.д. властивостями, тобто, вирішувати задачі фононної інженерії [22, 23].

Послідовне вивчення можливих змін властивостей НП, у формуванні яких беруть участь акустичні фонони, потребує знання спектральних залежностей їхніх частот і групових швидкостей. Нами запропоновано методику їх визначення у явному вигляді [24] та здійснено конкретні розрахунки значень цих величин на прикладі НП PbI_2 для кожної з гілок спектра акустичних фононів у них [25]. Правомірність використання отриманих аналітичних виразів для частот і групових швидкостей, на нашу думку, підтверджена узгодженням результатів розрахунку на їх основі динаміки температурних змін теплопровідності НП дійодиду свинцю різної товщини [21] з даними інших авторів щодо теплопровідності масивного та моношарового PbI_2 (див. посилання у [21]).

Аналогічно можна проаналізувати розмірно-температурні залежності й інших теплофізичних величин. Зокрема, маючи дисперсійні залежності частот складових спектра акустичних фононів у НП заданої товщини, можна розрахувати температурні залежності теплоємності, ентропії та вільної енергії таких структур [26].

З цією метою нами використані наведені у [26] формули, адаптовані для розрахунку молярної теплоємності при сталому об'ємі C_V , ентропії S та вільної енергії F . Після переходу в них від суми за дискретними значеннями двовимірного (у площині півки) хвильового вектора фонона \vec{q} до відповідного інтегралу, вони набувають вигляду

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

$$S(T) = \frac{Ra^2}{4\pi} \sum_{\alpha} \sum_n \int_0^{q_{\max}} \left\{ \frac{\hbar\omega_n^{\alpha}(q)}{2k_B T} \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega_n^{\alpha}(q)}{2k_B T}\right) - \ln \left[2 \operatorname{sh}\left(\frac{\hbar\omega_n^{\alpha}(q)}{2k_B T}\right) \right] \right\} q dq, \quad (2)$$

$$F(T) = \frac{RTa^2}{8\pi} \sum_{\alpha} \sum_n \int_0^{q_{\max}} \left\{ \frac{\hbar\omega_n^{\alpha}(q)}{k_B T} + 2 \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_n^{\alpha}(q)}{k_B T}\right) \right] \right\} q dq. \quad (3)$$

Тут k_B і R – відповідно, стала Больцмана і універсальна газова стала; a – період ґратки у площині плівки; $\hbar\omega_n^{\alpha}(q)$ – енергія n -ої гілки фононного стану з квазіімпульсом q (α – індекс, що визначає поляризацію коливань вектора зміщень); T – температура. У якості функцій $\omega_n^{\alpha}(q)$ усіх можливих типів акустичних коливань, характерних для наноструктур гексагональної симетрії – коливань зсуву (*shear*), згину (*flexural*, поляризація *AS*) та розтягу (*dilatational*, поляризація *SA*) [27] – нами використані спектральні залежності, отримані у [24]. У якості параметрів вони містять характеристики середовища (параметри ґратки, густину ρ , пружні константи c_{ij}) та зовнішній параметр – товщину НП d [24].

Знання цих величин дає змогу оцінити й інші термодинамічні характеристики НП, наприклад, коефіцієнт термодифузії та теплоємність при сталому тиску.

2. Результати і обговорення

Результати розрахунків, отриманих нами на прикладі наноплівки шаруватого кристалу гексагональної симетрії PbI₂ (політип *2H*, густина $\rho = 6,16 \text{ г/см}^3$, параметри ґратки: $a = 4,55 \text{ \AA}$, $c = 6,98 \text{ \AA}$) з використанням співвідношень (1–3) та залежностей $\omega_n^{\alpha}(q)$, отриманих у [25], наведені на рис. 1–3.

2.1. Теплоємність

Температурні залежності молярної теплоємності C_V НП різної товщини $d = Nc$ (N – кількість шарових пакетів PbI₂, що утворюють плівку) показані на (рис. 1, *a*).

Графіки залежності $C_V(T)$ мають стандартний вигляд – її величина стрімко зменшується прямуючи до нуля в області температур, нижчих за температуру Дебая θ_D , та практично не змінюється при суттєво вищих (рис. 1, *a*). Аналіз отриманих результатів свідчить, що із зменшенням товщини НП величина θ_D зростає від 100 до 125 К, що узгоджується як з виміряним у масивних зразках PbI₂ значенням $\theta_D = 99.4 \text{ К}$ [28], так і з розрахованим у роботі [6] значенням $\theta_D = 123 \text{ К}$ для моношарового PbI₂.

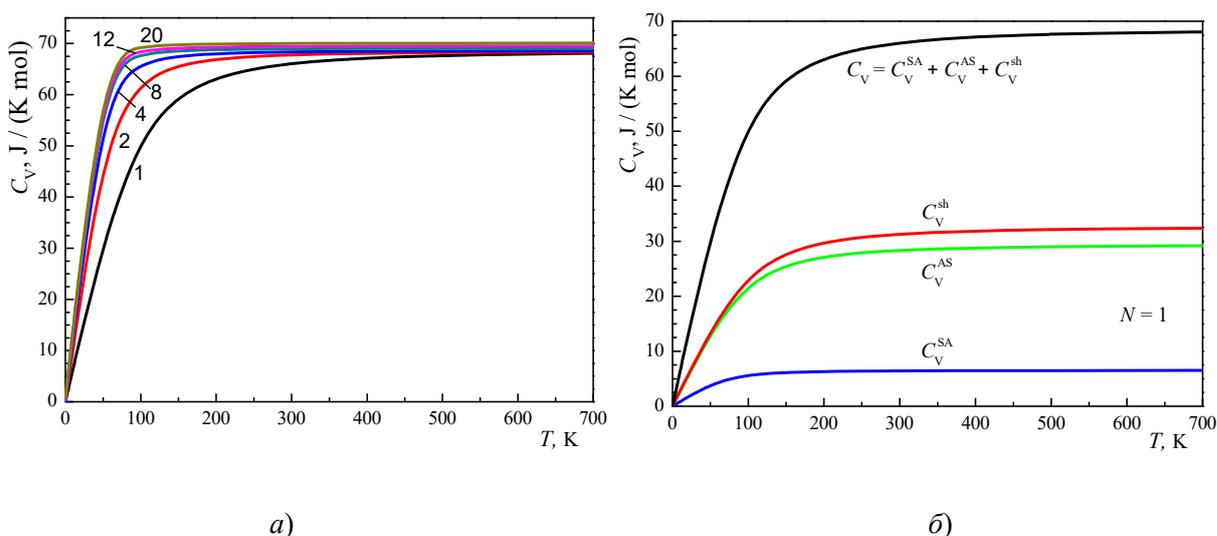


Рис. 1. Температурні залежності а) молярної теплоємності C_V НП товщиною в N шарових пакетів PbI₂ (значення N указане біля відповідної кривої); б) внесків до її величини, зумовлених акустичними коливаннями поляризації зсуву (sh), згину (AS), та розтягу (SA) у моношаровій ($N = 1$) плівці PbI₂

За будь-яких значень температури величина теплоємності тим менша, чим тонша НП. Залежність величини теплоємності НП від її товщини нелінійна і суттєва для надтонких плівок (до 8 шарів PbI₂). Так, обчислене значення теплоємності моношарової ($N = 1$) плівки при 300 К становить значення 66.09 Дж/(моль·К), що добре узгоджується з відповідною величиною 67.85 Дж/(моль·К), отриманою в результаті розрахунків «з перших принципів» авторами [26]. Із збільшенням товщини теплоємність НП зростає. При цьому швидкість зростання зменшується, так що у плівках товщиною понад 14 нм ($N > 20$) величина C_V мало відрізняється від значення 70 Дж/(моль·К). Порівняння з величиною теплоємності масивного кристалу PbI₂ при кімнатній температурі 81.51 Дж/(моль·К) [29] свідчить, що у цьому випадку наші розрахунки дають істотно занижений результат. Проте з наведених порівнянь видно, що встановлена нами закономірність – зменшення теплоємності із зменшенням товщини НП – підтверджується незалежними дослідженнями інших авторів.

Досліджено також роль різних гілок спектру акустичних фононів у формуванні величини теплоємності та динаміці її змін. Загальні висновки з цього питання ілюструє графік залежності теплоємності від температури, отриманий на прикладі моношарової НП PbI₂ (рис. 1, б). Найменший внесок у величину теплоємності C_V дають фононні стани гілки поздовжньої (SA) поляризації, частоти і групові швидкості поширення яких перевищують відповідні значення фононів поперечних гілок спектру [25]. Внески коливань станів поперечних поляризацій – зсуву (sh) та згину (AS) – значно більші за величиною і мало відрізняються між собою, що пояснюється близькістю значень їхніх частот і групових швидкостей. Відмінності у величинах внесків різних гілок фононного спектру НП пояснюються тим, що при $T \leq \theta_D$ заселеність відповідних коливань станів тим менша, чим більша частота.

2.2. Ентропія

Температурні зміни величини ентропії системи акустичних фононів у НП PbI₂ різної товщини, обчисленої за формулою (2), показані на рис. 2, а. Залежності $S(T)$ та $S(d)$ виявляються нелінійно зростаючими функціями. В області $T \leq \theta_D$ швидкість температурного зростання ентропії тим більша, чим більша товщина НП. Подальше збільшення температури спричиняє зменшення швидкості зміни ентропії. Оскільки температура Дебая у НП різної товщини різна, то уповільнення температурного зростання ентропії починається раніше у тих, товщина яких більша. Як наслідок, в околі кімнатних температур змінюється співвідношення величин ентропії у НП різної товщини – чим тонша НП, тим більші значення ентропії.

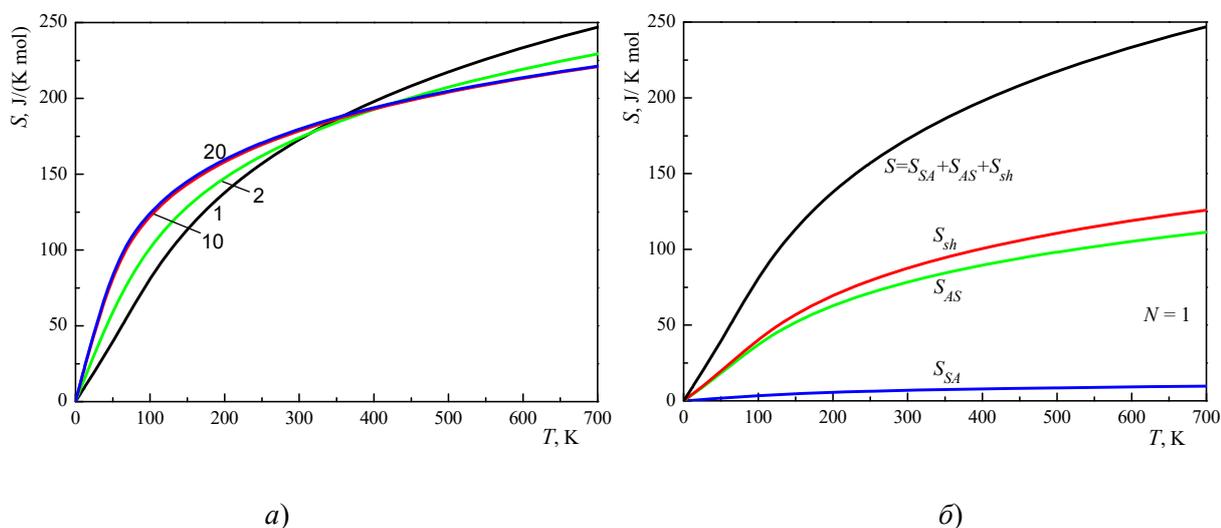


Рис. 2. Температурні залежності ентропії S НП PbI₂ різної товщини (а) та внесків до її величини, зумовлених акустичними коливаннями різної поляризації у моношаровій плівці (б)

Роль різних гілок спектру акустичних фононів у формуванні величини ентропії НП подібна до їх ролі у формуванні теплоємності – найбільшим є внесок фононів поперечної поляризації (рис. 2, б).

Зазначимо також, що результати наших розрахунків задовільно узгоджуються з відомими літературними даними щодо величини ентропії моношарового та масивного PbI₂. Зокрема, отримані нами значення ентропії для НП, товщина яких перевищує 7 нм ($N > 10$), мало відрізняються одне від одного і при 300 К становлять приблизно 179.88 Дж/(моль·К). Цей результат близький до експериментально визначеної величини ентропії масивного кристалу PbI₂, яка згідно [30] становить 174.849 Дж/(моль·К), а за даними [31] – 175.008 Дж/(моль·К).

Порівняння графіка залежності від температури величини ентропії НП товщиною в один шар PbI₂ (рис. 2, $N = 1$) з даними розрахунків «з перших принципів» [26, рис. 4] дає підстави стверджувати, що й у цьому випадку досягнуто задовільне узгодження результатів принаймні при температурах вище кімнатної, де розбіжність не перевищує 2%. У області низьких температур розраховані нами значення ентропії менші від даних [26] тим суттєвіше, чим нижча температура (до 23% при 50 К).

Вільна енергія

Результати дослідження залежності вільної енергії системи акустичних фононів від температури у НП PbI_2 різної товщини показані на рис. 3, а. Залежності $F(T)$ виявляються спадними (нелінійно в інтервалі $0 < T \leq \theta_D$ та практично за лінійним законом в області високих температур) функціями. Збільшення товщини НП приводить до зростання швидкості зміни функції $F(d)$ в області температур, нижчих за кімнатну. Проте ця різниця суттєва у надтонких ($N \leq 10$) плівках. Збільшення товщини НП понад 14 нм ($N \geq 20$) практично не впливає на величину вільної енергії в усьому температурному діапазоні.

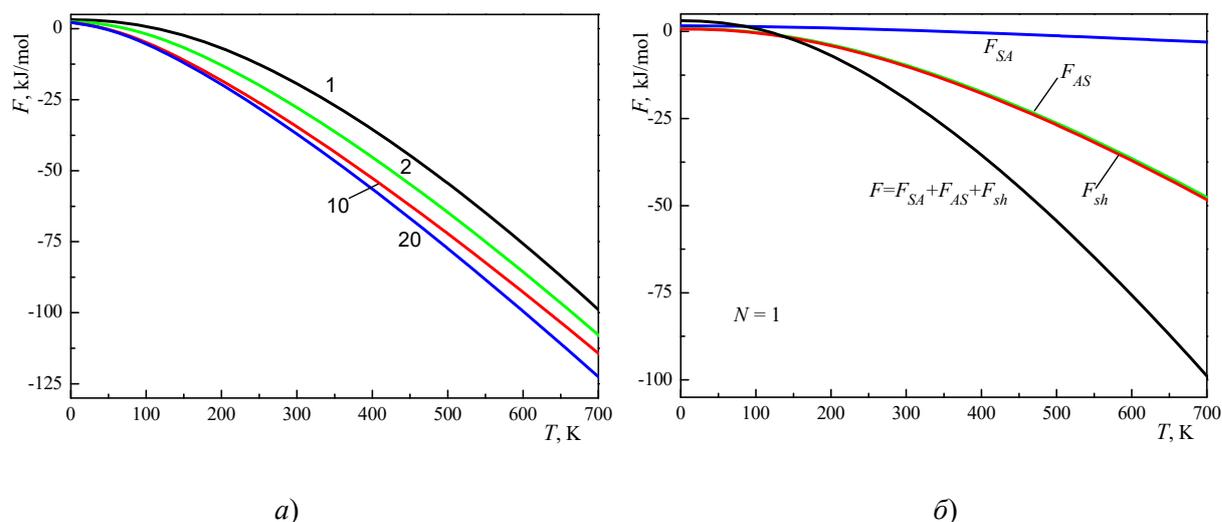


Рис. 3. Температурні залежності вільної енергії F НП PbI_2 різної товщини (а) та внесків до її величини, зумовлених акустичними коливаннями різної поляризації у моношаровій плівці (б)

Вплив різних гілок спектру акустичних фононів на величину вільної енергії НП, подібно до їх впливу на теплоємність і ентропію, різний. Найбільший (приблизно однаковий за величиною) внесок у значення вільної енергії дають фонони поперечної поляризації (рис. 3, б).

Аналіз графіка температурної залежності вільної енергії НП товщиною в один шар PbI_2 (рис. 3, $N=1$) показує, що отримані нами результати занижені порівняно з результатами аналогічних розрахунків не більше, ніж на 30 % [див. 26, рис. 4]. Даних щодо величини вільної енергії НП більшої товщини, як і масивного кристалу PbI_2 , нами не знайдено.

2.3. Термодифузія

Наявність наведених тут результатів розрахунку теплоємності у НП різної товщини дає змогу оцінити ще одну кількісну характеристику теплових процесів у НП PbI_2 – коефіцієнт термодифузії. Коефіцієнти термодифузії (k) та теплопровідності (κ) – важливі фізичні параметри, необхідні для моделювання та оптимізації у процесі виготовлення фотоакустичних пристроїв, пов'язані між собою та величиною питомої теплоємності співвідношенням $\kappa = krc_V$ [29].

Використовуючи отримані тут значення теплоємності та результати розрахунків коефіцієнта теплопровідності [32], досліджено залежність коефіцієнта термодифузії НП PbI₂ від їх товщини (N) та температури T (табл. 1).

Таблиця 1

Розраховані значення коефіцієнта термодифузії k (у одиницях $10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$)
 НП товщиною в N шарів PbI₂ та їх порівняння з даними інших авторів

$T, \text{ К}$	100	200	300	400	500	600	700
$N = 1$	0.989	0.215	0.085	0.042	0.025	0.025	0.025
$N = 2$	1.72	0.405	0.127	0.067	0.041	0.041	0.041
$N = 4$	1.84	0.591	0.181	0.087	0.051	0.051	0.051
$N = 8$	2.575	0.598	0.212	0.102	0.060	0.060	0.060
$N = 12$	2.651	0.618	0.214	0.102	0.060	0.060	0.060
$N \geq 20$	2.665	0.658	0.220	0.103	0.065	0.064	0.063
[29] (200 $\mu\text{м}$)	-	-	2.48 \pm 0.2	-	-	-	-
[29] (250 $\mu\text{м}$)	-	-	2.5 \pm 0.04	-	-	-	-
[33]	-	0.561	0.300	0.188	0.152	0.124	-
(екстраполяція)							

Видно, що подібно до інших досліджуваних тут величин, коефіцієнт термодифузії нелінійно зростає при збільшенні товщини НП але зменшується при збільшенні температури. Швидкість цих змін суттєва у випадку надтонких (до 8 шарів PbI₂) НП і не надто високих (до 400 К) температур.

Порівняння отриманих нами значень коефіцієнта термодифузії з даними інших авторів можливе тільки для випадку плівок PbI₂ товщиною понад 14 нм ($N \geq 20$) через відсутність такої інформації для надтонких НП. Визначена авторами [29] на основі даних фотоакустичної спектроскопії при 300 К величина коефіцієнта термодифузії на порядок перевищує відповідне значення, обчислене нами. Водночас, його значення, виміряні методом Laser Flash Analysis у кристалах міліметрової товщини [33], досить непогано узгоджуються з результатами наших розрахунків (див. табл. 1).

Висновки

- Усі досліджувані характеристики термофізичних процесів у НП PbI₂ залежать від їх товщини. Абсолютні величини теплоємності C_V , вільної енергії F , коефіцієнта термодифузії k та (при $T \leq 400 \text{ К}$) ентропії S є нелінійно зростаючими функціями товщини НП. Швидкість їх зростання найбільша у найтонших НП і монотонно зменшується із збільшенням товщини. Така поведінка зазначених термофізичних характеристик НП пояснюється залежністю частотних спектрів акустичних фононів від товщини НП.
- Теплоємність, ентропія та коефіцієнт термодифузії у НП будь-якої товщини зростають із збільшенням температури. При цьому в діапазоні температур нижче температури Дебая θ_D швидкість їх зростання найменша у найтонших НП. При

- $T \gg \theta_D$ температурне зростання теплоємності та ентропії уповільнюється, залежність C_V від температури практично зникає (права сторона рис. 1, *a*), а швидкість зростання $S(T)$ зменшується тим сильніше, чим більша товщина НП. Унаслідок залежності температури Дебая від товщини НП функції $C_V(T)$ досягають своїх найбільших значень при температурах тим вищих, чим тонша НП. З цієї ж причини в області $T \sim 400$ К відбувається інверсія залежності $S(T)$ у НП різної товщини – ентропія набуває значень тим більших, чим тонша НП (права сторона рис. 2, *a*).
3. При $T \ll \theta_D$ абсолютні значення вільної енергії слабо зростають з температурою. Швидкість такого зростання тим більша, чим більша товщина НП. По досягненні температури Дебая вона досягає свого найбільшого значення, так що при $T \gg \theta_D$ вільна енергія змінюється прямопропорційно до температури з швидкістю, величина якої практично не залежить від товщини НП (права сторона рис. 3, *a*).
 4. Найбільший вплив на термофізичні процеси, контрольовані значеннями теплоємності, ентропії та вільної енергії мають фононні гілки поперечних поляризацій зсуву (sh) та згину (AS), внесок яких у значення вказаних величин приблизно однаковий (рис. 1–3, *b*). Величина внеску фононів поздовжньої – SA -поляризації на порядок менший від внеску фононів кожної з них.
 5. Температурні та розмірні зміни коефіцієнта термодифузії k аналогічні. Відмінність полягає у тому, що найбільший внесок у його величину дають поздовжні фонони (SA -поляризація). Причиною цього є те, саме вони відіграють визначальну роль у формуванні величини коефіцієнта теплопровідності κ [32] і, водночас, їх внесок у величину теплоємності малий, тоді як $k \sim \kappa/c_V$. Тож, явища термодифузії, як і теплопровідності [32] визначаються переважно дилатаційними фононами.
 6. Отримані нами результати в цілому узгоджуються з даними незалежних досліджень інших авторів. Це дає підстави стверджувати про спроможність застосованої нами методики для теоретичного дослідження термофізичних властивостей НП.

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.

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

Література

1. Anatyчук L., Lysko V., Prybyla A. (2022). Rational areas of using thermoelectric heat recuperators. *Journal of Thermoelectricity*, (3-4), 43–67. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2022-3-4-43-67>.

2. Anatyчук L., Prybyla A., Korop M., Kiziuk Y., & Konstantynovych I. (2024). Thermoelectric power sources using low-grade heat: Part 1. *Journal of Thermoelectricity*, (1–2), 90–96. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2024-1-2-90-96>
3. Anatyчук L., Prybyla A., Korop M., Kiziuk Y., & Konstantynovych I. (2024). Thermoelectric power sources using low-grade heat: Part 2. *Journal of Thermoelectricity*, (3), 36–43. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2024-3-36-43>.
4. Anatyчук L., Prybyla A., Korop M., Kiziuk Y., & Konstantynovych I. (2024). Thermoelectric power sources using low-grade heat: Part 3. *Journal of Thermoelectricity*, (4), 61–68. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2024-4-61-68>.
5. Mamykin S., Dzundza B., Shneck R., Vikhor L., & Dashevsky Z. (2025). Development of solar energy systems based on high performance bulk and film thermoelectric modules. *Journal of Thermoelectricity*, (1), 60–80. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2025-1-60-80>.
6. Peng B., Mei H., Shao H., et al. (2019). High thermoelectric efficiency in monolayer PbI₂ from 300 K to 900 K. *ArXiv: 1811.04244v2 [cond-mat.mtrl-sci]*. <https://www.osti.gov/servlets/purl/1556115>.
7. Gao P., Grätzel M., Nazeeruddin M.K. (2014). Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications. *Energy Environ. Sci.* 7 (8), 2448–2463. DOI:10.1039/C4EE00942H.
8. Nandi P., Giri Ch., Joseph B., et al. (2016). CH₃NH₃PbI₃, A potential solar cell candidate: Structural and spectroscopic investigations. *J. Phys. Chem. A* 120 (49), 9732–9739. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b09718>.
9. Zheng H., Dai J., Duan J. et al. (2017). Temperature-dependent photoluminescence properties of mixed-cation methylammonium–formamidium lead iodide [HC(NH₂)₂]_x[CH₃NH₃]_{1-x}PbI₃ perovskite nanostructures. *J. Mater. Chem. C* 46(5), 12057–12061. <https://doi.org/10.1039/C7TC04146B>.
10. Rothmann M.U., Lohmann K.B., Borchert J., et al. (2023). Atomistic understanding of the coherent interface between lead iodide perovskite and lead iodide. *Adv. Mater. Interfaces* 10(28), 2300249. <https://doi.org/10.1002/admi.202300249>.
11. 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>.
12. Naseri M., Hoat D.M., Salehi K., Amirian S. (2020). Theoretical prediction of 2D XI₂ (X = Si, Ge, Sn, Pb) monolayers by density functional theory. *J. Mol. Graph. Model.* 95, 107501. <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2019.107501>.
13. Hu Y. F., Yang J., Yuan Y. Q., & Wang J. W. (2019). GeI₂ monolayer: a model thermoelectric material from 300 to 600 K. *Phil. Magazine* 100(6), 782–796. <https://doi.org/10.1080/14786435.2019.1699670>.
14. Lu N., Guan J. (2022). Thermoelectric performance of XI₂ (X = Ge, Sn, Pb) bilayers. *Chinese Phys. B* 31, 047201. DOI 10.1088/1674-1056/ac474C. 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/nm5061207>.
15. Zhong M., Zhang S., Huang L., et al. (2017). Large-scale 2D PbI₂ monolayers: experimental realization and their band-gap related properties. *Nanoscale* 9(11), 3736–3741. DOI:10.1039/C6NR07924E.
16. Zheng W., Zhang Z., Lin R., et al. (2016). High-crystalline 2D layered PbI₂ with ultrasmooth surface: liquid-phase synthesis and application of high-speed photon detection. *Adv. Electron. Mater.* 2(11), 1600291. DOI:10.1002/aelm.201600291.
17. Wangyang P., Sun H., Zhu X., et al. (2016). Mechanical exfoliation and Raman spectra of ultrathin PbI₂ single crystal. *Mater. Lett.* 168, 68–71. DOI:10.1016/j.matlet.2016.01.034.
18. He K., Zhu J., Li Z. *et al.* High-sensitive two-dimensional PbI₂ 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>
19. Shach K.S., Olschner F., Moy L.P., 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).
20. Shah K.S., Bennett P., Klugerman M., 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.
21. Lutsiuk Yu.V., Kramar V.M., Konstantynovych I.A., Voitsekhivska O.M. (2025). Effect of acoustic phonons on thermoelectric properties of lead iodide nanofilms. *Journal of Thermoelectricity*, 2, 5–16. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2025-2-5-16>.
22. 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.
23. 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>.
24. 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. DOI:10.21272/jnep.12(5).05033.
25. Lutsiuk Yu., Kramar V., Petryk I. (2022). Frequency spectrum and group velocities of acoustic phonons in PbI₂ nanofilms // *Phys. Chem. Solid St.* 23 (3). 478–483. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.3.478-483>.
26. 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>.
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. Sears W.M., Morrison J.A. (1979) Low temperature properties of PbI₂. *J. Phys. Chem. Solids* 40, 503–508.
29. Silva T.S., Alves A.S., Pepe I. et al. (1998). Thermal diffusivity of lead iodide. *J. Appl. Phys.* 83(11), 6193–6195.
30. Dean J.A. *Lange's Handbook of Chemistry, 12th ed. Part: Standard Thermodynamic Values at 25 °C*. McGraw-Hill: N.Y., 1979. P. 9-4 – 9-94.
<https://www.drjez.com/uco/ChemTools/Standard%20Thermodynamic%20Values.pdf>
31. Kubaschewski O. and Evans L.L. *Metallurgical Thermochemistry*. Pergamon: London, 1958. P. 304.
32. 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>.

Submitted: 29.08.2025

Yu.V. Lutsiuk¹ (<https://orcid.org/0000-0003-1776-6734>),
V.M. Kramar^{1,2} (<https://orcid.org/0000-0002-3185-4338>),
I.A. Konstantynovych¹ (<https://orcid.org/0000-0001-6254-6904>)

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

The Role of Acoustic Phonons in the Formation of Thermophysical Properties of PbI₂ Nanofilms

Based on the dispersion dependences of acoustic phonon frequencies in hexagonal quasi-two-dimensional nanostructures, previously obtained by us in the elastic continuum approximation, the heat capacity, entropy, free energy (Helmholtz), and thermal diffusion coefficient of nanometer-thick planar structures (nanofilms) of lead diiodide were calculated. The dependence of these quantities on the nanofilm thickness and temperature, as well as the role of different branches of the phonon spectrum in the formation of the thermophysical properties of such structures, was investigated. The results of calculating the heat capacity, entropy, free energy, and thermal diffusion coefficient of lead diiodide nanofilms indicate that all of them depend on the nanofilm thickness. This dependence is especially pronounced in ultrathin (up to 8 PbI₂ layered packages thick) nanofilms. The absolute values of all these quantities increase with a rise in temperature in nanofilms of any thickness. In the low-temperature range, the rate of increase is slower for thinner nanofilms. At temperatures above the Debye temperature, the growth of heat capacity and entropy slows down; the $C_V(T)$ dependence practically disappears, and the rate of growth of entropy S decreases the more, the greater the nanofilm thickness. Due to the difference in the rates of change of entropy in nanofilms of different thickness, in the region $T \sim 400$ K,

the inversion of the $S(T)$ dependence occurs – the entropy acquires values that are the greater, the thinner the nanofilm. The rate of change of the free energy upon reaching the Debye temperature acquires its greatest value, so that with a subsequent rise in temperature, the free energy changes linearly at a rate whose value is practically independent of the nanofilm thickness. It has been shown that phonons with transverse polarizations – displacement and bending – have the greatest influence on thermophysical processes controlled by heat capacity, entropy, and free energy. Thermal diffusion, like thermal conductivity, is determined primarily by longitudinal – dilatation – phonons.

Keywords: nanostructures, nanofilm, lead diiodide, acoustic phonons, thermophysical properties, heat capacity, thermal diffusion, free energy, entropy.

Надійшла до редакції 29.08.2025