

ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Луцюк Юрій Віталійович

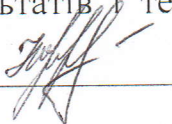
УДК 538.953+538.975

ДИСЕРТАЦІЯ
ВПЛИВ ПРОСТОРОВИХ ОБМЕЖЕНЬ АКУСТИЧНИХ ФОНОНІВ
НА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
НАНОПЛІВОК ГЕКСАГОНАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ

104 – Фізика та астрономія

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання
ідей, результатів, і текстів інших авторів мають посилання на відповідне
джерело  Ю.В. Луцюк

Науковий керівник: **Крамар Валерій Максимович**, доктор фіз.-мат.
наук, професор

Чернівці – 2026

АНОТАЦІЯ

Луцюк Ю.В. Вплив просторових обмежень акустичних фононів на термодинамічні та термоелектричні властивості наноплівки гексагональної структури. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія». – Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича МОН України, Чернівці, 2026.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню трансформації станів гілок акустичних коливань у плоских квазідвовимірних нанорозмірних кристалічних структурах (наноплівках) гексагональної симетрії під час зміни їхньої товщини та впливу таких змін на термодинамічні та термоелектричні властивості цих структур. Основна увага зосереджена на дослідженні впливу просторових обмежень акустичних фононів та зміни температури наноплівки на теплові (теплоємність, теплопровідність, термодифузія), термодинамічні (ентропія, вільна енергія Гельмгольца) та термоелектричні (термоелектрична добротність) характеристик наноплівки різної товщини.

У роботі поєднано підходи теорії пружності, квантової статистики, фізики твердого тіла та комп'ютерного моделювання для побудови цілісної схеми теоретичного аналізу фононних станів у наноплівках. На цій основі розроблено аналітичний підхід до опису дисперсії частот і групових швидкостей акустичних фононів у плоских квазідвовимірних кристалічних структурах (наноплівках) гексагональної симетрії та простежено зміну відповідних характеристик зі зміною геометричних параметрів системи.

У вступі обґрунтовано вибір і актуальність теми дисертаційного дослідження; вказано його зв'язок з тематикою наукових досліджень кафедри, на якій воно здійснювалося; окреслено науковий апарат дослідження – сформульовано його мету та завдання, вказані об'єкт, предмет і використані методи, висвітлено наукове та практичне значення отриманих результатів; подано інформацію про публікації за темою дослідження й особистий внесок

здобувача у кожній з них, ступінь апробації результатів, структуру й обсяг дисертації.

У першому розділі систематизовано та узагальнено результати наукових праць, присвячених низьковимірним кристалічним структурам, їх класифікації та способам одержання. Окрему увагу приділено дво- та квазідвовимірним структурам, особливостям їх кристалічної будови та пружних властивостей, а також перспективам застосування у сучасній електроніці й термоелектриці. Наведений також огляд наукових праць, присвячених теоретичному дослідженню питань, дотичних до тих, вивчення яких становить предмет дисертації.

У другому розділі запропоновано методику аналітичного дослідження енергетичного спектра акустичних фононів у наноплівках гексагональної симетрії. Отримано аналітичні співвідношення для опису дисперсії частот і групових швидкостей кожної з гілок спектра акустичних фононів – хвиль зсуву, дилатаційної та флексуральної мод; встановлено характер їх трансформації при зміні товщини плівки. Показано, що із зменшенням товщини наноплівки групові швидкості усіх типів акустичних фононів у ній спадають за нелінійним законом і тим сильніше, чим тонша плівка.

Третій розділ присвячений дослідженню ролі складових спектра акустичних фононів у формуванні теплових і термодинамічних властивостей наноплівок $2H\text{-PbI}_2$ різної товщини. Досліджено температурні залежності теплоємності, ентропії та вільної енергії таких наноструктур і проаналізовано парціальні внески окремих гілок спектра акустичних фононів у значення кожної з цих величин. Встановлено, що вплив різних поляризацій фононів на термодинамічні характеристики є неоднаковим і суттєво залежить від температури та геометричних параметрів системи. За будь-якого значення товщини наноплівки парціальні внески різних гілок поперечних складових фононного спектра у значення указаних функцій найбільші.

У четвертому розділі досліджено роль складових спектра акустичних фононів у формуванні величин характеристик термічно стимульованих

транспортних і термоелектричних процесів наноплівки диїодиду свинцю. Розраховано температурні залежності середніх швидкостей фононів кожної поляризації, коефіцієнтів ґраткової теплопровідності та термодифузії, визначено їх парціальні внески у сумарні значення цих величин, а також встановлено закономірності їх зміни зі зміною товщини наноплівки. На основі одержаних результатів оцінено термоелектричну добротність та обґрунтовано перспективність ультратонких наноплівок 2H-PbI_2 як термоелектричного матеріалу.

Наукова новизна одержаних у роботі результатів полягає в тому, що у ній для моделі вільної плоскої квазідвовимірної кристалічної структури нанорозмірної товщини (наноплівки) гексагональної симетрії **вперше**:

1. У наближенні пружного континууму отримані закони дисперсії частот і групових швидкостей в аналітичному виді для кожної з гілок спектру акустичних фононів у наноплівці гексагональної симетрії. З'ясовано, що обчислені з їх використанням дисперсійні залежності указаних величин узгоджуються з результатами чисельних розрахунків, отриманих для подібних моделей іншими авторами.
2. Досліджені залежності енергій і групових швидкостей акустичних фононів усіх можливих поляризацій від товщини наноплівки та температури у наноплівках структури вюртциту типу GaN, AlN та 2H-PbI_2 . Показано, що залежності цих величин як від довжини хвильового вектора фонона, так і від товщини наноплівки нелінійні. Залежність енергії фонона від товщини наноплівки виявляється найбільш суттєвою у надтонких плівок.
3. Методами квантової статистики досліджено температурні залежності середніх швидкостей фононів кожної з можливих поляризацій у наноплівках типу 2H-PbI_2 різної товщини. Показано, що зміною температури та товщини наноплівок можна суттєво змінювати швидкість поширення фононів shear-поляризації у рази, а фононів SA- та AS-поляризацій – у десятки разів. Температурні зміни швидкостей

поширення фононів нелінійні – в області низьких температур (нижче 150, 90 і 50 К для фононів *SA*-, *AS*- та *shear*-поляризації, відповідно) їх значення стрімко зростають при збільшенні температури, а при більш високих її значеннях – практично не залежать від неї.

4. Методами квантової теорії твердого тіла досліджено температурні залежності теплоємності, ентропії, вільної енергії Гельмгольца, коефіцієнтів теплопровідності та термодифузії у наноплівках типу 2H-PbI₂ різної товщини. Показано, що 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, а величина внеску фононів поздовжньої – *SA*-поляризації на порядок менша від внеску фононів кожної з них. На відміну від цього найбільший внесок у величину коефіцієнтів теплопровідності та термодифузії дають поздовжні фонони (*SA*-поляризація).
5. Здійснено оцінку величини термоелектричної добротності наноплівок PbI₂ різної товщини, на основі чого зроблене припущення про перспективність їх використання для створення термоелектричних пристроїв, призначених для роботи в діапазоні кімнатних і вище температур.

Практичне значення отриманих результатів полягає у можливості їх використання при конструюванні та визначенні оптимальних умов для роботи електронних пристроїв на основі матеріалів, до складу яких входять плоскі шари 2H-PbI₂ нанометрової товщини; вони також дають змогу прогнозувати зміни властивостей інших подібних структур при зміні їхніх розмірів та температури.

Ключові слова: фонон, енергетичний спектр, хвильова функція, термоелектричні матеріали, напівпровідники, наноструктури, теплопровідність, термоелектрична добротність (потужність), термоелектричні властивості, тонкі

плівки, коефіцієнт Зеебека, теплоємність, вільна енергія, ентропія, перенесення тепла.

ABSTRACT

Lutsiuk Yu. Influence of spatial confinement of acoustic phonons on thermodynamic and thermoelectric properties of hexagonal nanofilms. – Qualification scientific project on manuscript rights.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 104 “Physics and Astronomy”. – Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Chernivtsi, 2026.

The dissertation is devoted to the study of the transformation of acoustic vibration branches in planar quasi-two-dimensional nanoscale crystalline structures (nanofilms) with hexagonal symmetry as their thickness changes, as well as the influence of these changes on the thermodynamic and thermoelectric properties of such structures. The main focus is placed on investigating the effect of spatial confinement of acoustic phonons and temperature variation on thermal (heat capacity, thermal conductivity, thermal diffusivity), thermodynamic (entropy, Helmholtz free energy), and thermoelectric (figure of merit) characteristics of nanofilms of different thicknesses.

The work combines approaches of elasticity theory, quantum statistics, solid-state physics, and computer modeling to construct a comprehensive theoretical framework for analyzing phonon states in nanofilms. Based on this, an analytical approach has been developed to describe the dispersion relations of frequencies and group velocities of acoustic phonons in planar quasi-two-dimensional crystalline structures (nanofilms) with hexagonal symmetry, and the evolution of these characteristics with changing geometric parameters of the system has been traced.

In the introduction, the choice and relevance of the research topic are substantiated; its connection with the scientific research themes of the department where the work was carried out is indicated; the scientific framework of the study is outlined, including the aim, objectives, object, subject, and research methods; the

scientific and practical significance of the obtained results is highlighted; and information about publications, the author's personal contribution, approbation of results, structure, and scope of the dissertation is provided.

The first chapter systematizes and generalizes the results of scientific works devoted to low-dimensional crystalline structures, their classification, and methods of fabrication. Particular attention is paid to two-dimensional and quasi-two-dimensional structures, the features of their crystal structure and elastic properties, as well as prospects for application in modern electronics and thermoelectrics. A review of scientific works related to the subject of the dissertation is also presented.

The second chapter proposes a methodology for the analytical study of the energy spectrum of acoustic phonons in nanofilms with hexagonal symmetry. Analytical expressions are obtained to describe the dispersion of frequencies and group velocities for each branch of the acoustic phonon spectrum—shear, dilatational, and flexural modes—and the nature of their transformation with changing film thickness is established. It is shown that with decreasing nanofilm thickness, the group velocities of all types of acoustic phonons decrease according to a nonlinear law, with a stronger effect observed for thinner films.

The third chapter is devoted to studying the role of acoustic phonon spectrum components in the formation of thermal and thermodynamic properties of 2H-PbI₂ nanofilms of various thicknesses. Temperature dependences of heat capacity, entropy, and free energy are investigated, and the partial contributions of individual phonon branches to these quantities are analyzed. It is established that the influence of different phonon polarizations on thermodynamic characteristics is not identical and strongly depends on temperature and geometric parameters of the system. For any nanofilm thickness, the partial contributions of transverse phonon branches to these functions are the largest.

The fourth chapter investigates the role of acoustic phonon spectrum components in the formation of characteristics of thermally stimulated transport and thermoelectric processes in lead diiodide nanofilms. Temperature dependences of average phonon velocities for each polarization, lattice thermal conductivity, and

thermal diffusivity coefficients are calculated, and their partial contributions to total values are determined. The patterns of changes in these values with change in nanofilm thickness are established. Based on the obtained results, the thermoelectric figure of merit is evaluated, and the prospects of ultrathin nanofilms of 2H-PbI₂ as thermoelectric materials is substantiated.

The scientific novelty of the obtained results lies in the fact that, for the first time, for a model of a free planar quasi-two-dimensional crystalline structure of nanoscale thickness (nanofilm) with hexagonal symmetry:

1. Within the framework of the elastic continuum approximation, dispersion laws for frequencies and group velocities were obtained in analytical form for each branch of the acoustic phonon spectrum. It is shown that the calculated dispersion relations are consistent with results of numerical calculations reported by other authors for similar models.

2. The dependences of energies and group velocities of acoustic phonons of all possible polarizations on nanofilm thickness and temperature in wurtzite-type structures (GaN, AlN, and 2H-PbI₂) were investigated. It is shown that these dependences are nonlinear with respect to both the phonon wave vector and the nanofilm thickness. The dependence of phonon energy on thickness is most pronounced in ultrathin films.

3. Using methods of quantum statistics, temperature dependences of average phonon velocities for each polarization in 2H-PbI₂ nanofilms of different thicknesses were studied. It is shown that by varying temperature and thickness, the propagation velocities of shear phonons can be changed by several times, while those of SA- and AS-polarized phonons can change by an order of magnitude. Temperature variations are nonlinear: at low temperatures (below 150 K, 90 K, and 50 K for SA-, AS-, and shear phonons, respectively), the velocities increase rapidly with temperature, while at higher temperatures they become nearly temperature-independent.

4. Using quantum solid-state theory methods, temperature dependences of heat capacity, entropy, Helmholtz free energy, thermal conductivity, and thermal

diffusivity coefficients were studied for 2H-PbI₂ nanofilms of different thicknesses. It is shown that the largest contribution to thermophysical processes associated with heat capacity, entropy, and free energy comes from transverse phonon branches—shear (sh) and flexural (AS)—whose contributions are approximately equal, while the contribution of longitudinal (SA) phonons is an order of magnitude smaller. In contrast, the dominant contribution to thermal conductivity and thermal diffusivity is provided by longitudinal phonons (SA polarization).

5. The thermoelectric figure of merit for PbI₂ nanofilms of different thicknesses was evaluated, and their prospects for use in thermoelectric devices operating at room and higher temperatures was substantiated.

The practical significance of the obtained results lies in the possibility of their application in the design and optimization of operating conditions for electronic devices based on materials containing planar layers of 2H-PbI₂ with nanometer thickness. They also make it possible to predict changes in the properties of similar structures with variations in size and temperature.

Key words: phonon, wave function, energy spectrum, thermoelectric materials, semiconductor, nanostructures, thermal conductivity, thermoelectric figure of merit (power), thermoelectric properties, thin films, Seebeck coefficient, heat capacity, free energy, entropy, thermal transport.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці у виданнях, включених до переліку наукових фахових видань України

1. Луцюк Ю. Температурні залежності усереднених групових швидкостей акустичних фононів у плоских наноплівках дийодиду свинцю. *Фізика та освітні технології*. 2024. № 2. С. 40–46. DOI:10.32782/pet-2024-2-6

Наукові праці у виданнях, включених до переліку наукових фахових видань України та проіндексовані у наукометричній базі даних Scopus

2. Lutsiuk Yu., Kramar V. Analytical calculation of frequency spectrum and group velocities of acoustic phonons in quasi-two-dimensional nanostructures.

Journal of Nano-and Electronic Physics. 2020. Vol. 12, No 5. P. 05033 (Scopus). DOI:10.21272/jnep.12(5).05033

(Луцюк Ю. – здійснив математичні викладки й отримав аналітичні вирази, що описують дисперсійні залежності групових швидкостей фононі; методами комп'ютерного моделювання дослідив їх залежності від товщини наноплівки; виконав графічне представлення і аналіз отриманих результатів; брав участь в їх обговоренні та написанні тексту статті. Крамар В. – концептуалізація, аналіз результатів, формулювання висновків, написання тексту.)

3. **Lutsiuk Yu.,** Kramar V., Petryk I. Frequency spectrum and group velocities of acoustic phonons in PbI_2 nanofilms. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2022. Vol. 23, No 3. P. 478–483. (Scopus). DOI:10.15330/pcss.23.3.478-483.

(Луцюк Ю. – комп'ютерне моделювання; графічне представлення, аналіз та опис результатів, підготовка до опублікування. Крамар В. – постановка задачі, узагальнення й обговорення результатів дослідження. Петрик І. – участь у підборі параметрів, необхідних для комп'ютерного моделювання, обговоренні отриманих результатів і технічному редагуванні англomовного варіанту рукопису.)

***Наукові праці, опубліковані у періодичних наукових виданнях,
проіндексованих у наукометричній базі даних Scopus***

4. **Lutsiuk Yu.,** Kramar V., Konstantynovych I. Role of acoustic phonons in the formation of thermophysical properties of PbI_2 nanofilms. *Journal of Thermoelectricity*. 2025. No 3. P. 5–16 (Scopus). DOI:10.63527/1607-8829-2025-2-5-16.

(Луцюк Ю. – комп'ютерне моделювання, графічне представлення і аналіз отриманих результатів, участь у їх обговоренні та формулюванні висновків; написання рукопису статті. Крамар В. – постановка задачі, визначення методики дослідження, аналіз і обговорення результатів, формулювання висновків. Константинович І. – участь в обговоренні задачі, підготовці огляду літератури та аналізі отриманих результатів; рецензування рукопису.)

Войцехівська О.— участь в обговоренні отриманих результатів і технічному редагуванні англomовного варіанту рукопису.)

5. **Lutsiuk Yu.**, Kramar V., Konstantynovych I. Role of acoustic phonons in the formation of thermophysical properties of PbI_2 nanofilms. *Journal of Thermoelectricity*. 2025. No 3. P. 5–16 (Scopus). DOI:10.63527/1607-8829-2025-3-5-17

(**Луцюк Ю.** – комп'ютерне моделювання, графічне представлення і аналіз отриманих результатів, участь у їх обговоренні та формулюванні висновків; написання рукопису статті. Крамар В. – постановка задачі, визначення методики дослідження, аналіз і обговорення результатів, формулювання висновків. Константинович І. – участь в обговоренні задачі, підготовці огляду літератури та аналізі отриманих результатів; рецензування рукопису.)

6. Derevyanchuk A., Lutsiuk Yu., Kramar V. An analytical method for investigations of acoustic phonon spectra in semiconductor ultra-thin flat films. *Proceedings of SPIE. Fourteenth International Conference on Correlation Optics*. 2020. Vol. 11369. P. 113691D (Scopus). DOI:10.1117/12.2553960.

(**Луцюк Ю.** – здійснив математичні викладки й отримав аналітичні вирази, що описують дисперсійні залежності частот акустичних фононів; методами комп'ютерного моделювання дослідив їхні залежності від товщини наноплівки; виконав графічне представлення і аналіз отриманих результатів, брав участь в їх обговоренні та написанні тексту статті. Крамар В. – сформулював наукову проблему; сформулював методику теоретичного дослідження системи акустичних фононів у наноплівках; керував процесом аналізу отриманих результатів, формулювання висновків та написання тексту. Дерев'янчук О. – брав участь у підборі параметрів для здійснення комп'ютерного моделювання та аналізі отриманих результатів.)

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

7. **Луцюк Ю.В.**, Крамар В.М. Аналітичний розрахунок спектру акустичних фононів у наноплівках GaN та AlN. *Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем : тези доповідей III*

Всеукраїнської науково-практичної конференції MEICS–2018 (21–23 листопада 2018 р., м. Дніпро) / уклад. О.В. Іванченко, О.В. Вашерук. Дніпро : Дніпровський нац. ун-т ім. О. Гончара, 2018. С. 166–167.

(Луцюк Ю.В. – проведення досліджень, аналіз та опис результатів. Крамар В.М. – постановка задачі, обговорення результатів, узагальнення результатів дослідження.)

8. **Lutsiuk Yu.**, Kramar V. Analytical calculation of the acoustic phonons spectra and group velocities in quasi-2D nanostructures. *Spectroscopy of Molecules and Crystals : Book of Abstracts of XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar (Odessa, Ukraine, August 25–30, 2019)*. Odessa, 2019. P. 153.

(Луцюк Ю.В. – проведення дослідження, аналіз та опис результату. Крамар В.М. – визначення загальної схеми дослідження.)

9. **Lutsiuk Yu.**, Kramar V. Influence of spatial confinements on the group velocities of acoustic phonons in PbI_2 nanofilms. *2nd International Research and Practice Conference “Nanoobjects & Nanostructuring” (N&N–2022) : Proceedings (Lviv, Ukraine, September 26–28, 2022) / Ivan Franko National University of Lviv; Shevchenko Scientific Society; eds. O. Reshetnyak, L. Boichyshyn, I. Marchuk. Lviv : Research and Publishing Center of the Shevchenko Scientific Society, 2022. P. 74–75.*

(Луцюк Ю. – постановка задачі, комп’ютерне моделювання, оформлення результатів та їх оприлюднення. Крамар В. – концептуалізація, загальне керівництво.)

10. **Lutsiuk Yu.** Size-temperature changes of the averaged group velocities of acoustic phonons in PbI_2 nanofilms. *International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO–2024) (Uzhhorod, Ukraine, August 21–24, 2024) / ed. by Dr. Olena Fesenko. Kyiv : Institute of Physics of NAS of Ukraine, 2024. P. 562.*

11. **Lutsiuk Yu** , Kramar V., Konstantynovych I. Role of the acoustic phonon spectrum components in the formation of thermophysical properties of wurtzite-

structure nanofilms. *XX International Freik Conference “Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems” (Ivano-Frankivsk, October 6–10, 2025)* / eds. L.I. Nykyruy, T.S. Potiatynnyk, M.D. Krainova, I.R. Mishchuk. Ivano-Frankivsk : Vasyl Stefanyk Carpathian National University, 2025. P. 67.

(Луцюк Ю. – постановка задачі, комп’ютерне моделювання, оформлення результатів та їх оприлюднення. Крамар В. – редагування тексту доповіді та загальне керівництво. Константинович І. – участь в обговоренні тексту доповіді та підготовці ілюстративних матеріалів.)

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	16
ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1. ФОНОННІ СТАНИ У НАНОРОЗМІРНИХ КРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУРАХ ТА ЇХНІЙ ВПЛИВ НА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТАКИХ МАТЕРІАЛІВ	24
1.1. Нанорозмірні матеріали та низьковимірні структури	24
1.2. Перспективність 2D-структур як матеріалів сучасної електроніки	26
1.3. Структура, теплові та пружні властивості вюртцитних ІІІ-нітридів і діїодидів	30
1.4. Стани і роль акустичних фононів у напівпровідникових 2D-структурах ...	36
Висновки до розділу 1	42
РОЗДІЛ 2. АНАЛІТИЧНИЙ РОЗРАХУНОК СПЕКТРА ЧАСТОТ І ГРУПОВИХ ШВИДКОСТЕЙ АКУСТИЧНИХ ФОНОНІВ У КВАЗІДВОВИМІРНИХ НАНОСТРУКТУРАХ	44
2.1. Загальна методика аналітичного дослідження енергетичного спектра акустичних фононів у наноплівках гексагональної симетрії	44
2.2. Спектр частот хвиль зсуву	47
2.3. Спектр частот дилатаційної та флексуральної мод	49
2.4. Розрахунок енергетичних спектрів акустичних фононів у наноплівках нітриду галію	54
2.5. Розрахунок енергетичних спектрів акустичних фононів у наноплівках нітриду алюмінію	61
2.6. Розрахунок енергетичних спектрів акустичних фононів у наноплівках діїодиду свинцю	65
2.7. Спектри групових швидкостей акустичних фононів у наноплівках гексагональної симетрії	71
Висновки до розділу2	81

РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ АКУСТИЧНИХ ФОНОНІВ НА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОПЛІВОК PbI_2	84
3.1. Загальні поняття і методика теоретичного дослідження впливу акустичних фоновів на калоричні властивості наноструктур	84
3.2. Визначення ролі складових спектра акустичних фоновів у формуванні калоричних властивостей наноплівки дийодиду свинцю	88
3.2.1. Теплоємність	91
3.2.2. Ентропія	94
3.2.3. Вільна енергія	97
Висновки до розділу 3	100
РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ СКЛАДОВИХ СПЕКТРА АКУСТИЧНИХ ФОНОНІВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМІЧНО СТИМУЛЬОВАНИХ ТРАНСПОРТНИХ І ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОПЛІВОК PbI_2	103
4.1. Мета і методика теоретичного дослідження впливу акустичних фоновів на термофізичні та термоелектричні властивості наноструктур	103
4.2. Усереднені швидкості поширення акустичних фоновів у наноплівках дийодиду свинцю	109
4.3. Роль складових спектра акустичних фоновів у формуванні теплофізичних властивостей наноплівки дийодиду свинцю	114
4.4. Роль складових спектра акустичних фоновів у формуванні термоелектричних властивостей наноплівки дийодиду свинцю	122
Висновки до розділу 4	124
ВИСНОВКИ	126
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	129
ДОДАТКИ	143

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

a_0, c_0 – параметри ґратки шаруватого кристалу

ρ – об’ємна густина матеріалу

T – абсолютна температура

d – товщина наноплівки

c_p – питома теплоємність при сталому тиску

C_V – молярна теплоємність при сталому об’ємі

S – ентропія (розділ 3); коефіцієнт Зеєбека (розділ 4)

F – вільна енергія Гельмгольца

k – коефіцієнт термодифузії

κ – коефіцієнт теплопровідності

zT – термоелектрична добротність

(x_1, x_2, x_3) – координати атома

$\vec{U} = (U_1, U_2, U_3)$ – вектор зміщення атомів кристалічної ґратки

c_{ijkl} – компоненти тензора пружної жорсткості

c_{ij} – компоненти тензора модулів пружності

s_{ijkl} – компоненти тензора пружної податливості

σ_{ij} – компоненти тензора напружень

ε_{ij} – компоненти тензора пружних деформацій

DFT – теорія диференціала густини

VASP – пакет програм комп’ютерної симуляції Vienna

HSE – вид самоузгодженого гібридного потенціалу

ВСТУП

Актуальність теми дослідження. Низьковимірні матеріали досліджуються уже близько трьох десятиліть, проте інтерес до вивчення їхніх властивостей не знижується і понині. До таких належать двовимірні (2D), листоподібної форми, матеріали нанометрової (в один або декілька атомних шарів) товщини. У поперечних напрямках розміри таких матеріалів суттєво перевищують їхню товщину. Зазвичай, вони становлять величину від сотень нм до десятків мкм. Наявність просторових обмежень у напрямку вимірювання товщини є причиною характерних особливостей їхніх фізичних властивостей таких матеріалів порівняно з об'ємними (3D) та одно- (1D) чи нульвимірними (0D). Відкриття або прогнозування незвичайних властивостей 2D-матеріалів відкрило широкі перспективи до їх застосування для створення новітніх пристроїв нового покоління – наноелектронних пристроїв різноманітного призначення: сенсорів, датчиків, елементів опто- і фотоелектроніки, пам'яті та інших. Це стало причиною бурхливого розвитку різноманітних технологій їх синтезу та активізації експериментальних і теоретичних досліджень широкого спектру їхніх властивостей. Протягом майже трьох останніх десятиліть було синтезовано велику кількість нових двовимірних функціональних матеріалів і з кожним роком їх перелік збільшується.

Питанням синтезу та дослідженню властивостей двовимірних кристалічних структур присвячена чимала кількість робіт як закордонних (див. огляди [1–4]), так і вітчизняних науковців: М.В. Ткача [5–8], А.Й. Савчука [9–11], В.І. Бойчука [12, 13], З.Д. Ковалюка [14, 15], Д.В. Корбутяка і В.Г. Літовченка [16, 17], Д.М. Заячука [18–20], Я.П. Салія з співавторами [21, 22] та інших.

Попри значну кількість як експериментальних, так і теоретичних досліджень фізичних властивостей цього класу матеріалів, на сьогоднішній день актуальною залишається проблема адекватного теоретичного опису динаміки та взаємодії квазічастинок у них, а також ролі цих взаємодій у процесах, пов'язаних з явищами фонон-фононної та електрон-фононної

взаємодії у двовимірних наноструктурах, перспективних для їх використання при створенні новітніх функціональних пристроїв нанoeлектроніки.

Створення адекватних методів дослідження структури фононного спектра системи акустичних фононів у двовимірних кристалічних структурах, які ґрунтуються на послідовних підходах квантової теорії твердого тіла, є актуальним завданням для розуміння цілісної картини фізики нанорозмірних структур. Тематика цього дисертаційного дослідження присвячена пошуку шляхів вирішення цього завдання, а тому є актуальною.

Метою роботи є створення узагальненого теоретичного підходу до аналізу теплофізичних властивостей квазидвовимірних кристалічних структур з урахуванням впливу просторових обмежень на енергетичні спектри акустичних фононів.

Завдання, необхідні для досягнення поставленої мети, полягають у наступному:

1. Узагальнити наявну в наукових джерелах інформацію щодо особливостей процесів поширення акустичних коливань у двовимірних кристалічних структурах та методів розрахунку їхніх характеристик.
2. Розробити алгоритм дослідження трансформації спектрів частот і групових швидкостей акустичних фононів у наноплівках внаслідок зміни їхньої товщини.
3. Дослідити залежності швидкостей поширення складових спектра акустичних фононів у наноплівках диїодиду свинцю від їхньої товщини та температури.
4. Визначити роль кожної з гілок спектра акустичних фононів у формуванні величин теплоємності, ентропії та вільної енергії наноплівки $2H\text{-PbI}_2$, а також дослідити зміни цих величин при змінах її товщини і температури.
5. Обчислити парціальні внески кожної з гілок спектра акустичних фононів у значення коефіцієнтів ґраткової теплопровідності та термодифузії наноплівок $2H\text{-PbI}_2$ різної товщини, а також дослідити температурні зміни цих величин.

6. Оцінити придатність наноплівки $2H-PbI_2$ до їх використання в якості термоелектричного матеріалу.

Об'єкт дослідження – теплові явища у квазідвовимірних кристалічних структурах.

Предмет дослідження – закономірності впливу просторового обмеження акустичних фононів на характеристики термодинамічних і термоелектричних властивостей плоских квазідвовимірних структур (наноплівок) з гексагональною симетрією кристалічної ґратки.

Методи дослідження – теорія твердого тіла, теорія пружності, методи квантової статистики, комп'ютерне моделювання.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дане дисертаційне дослідження виконане відповідно до програми наукової тематики кафедри професійної та технологічної освіти і загальної фізики Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича «Статичні та кінетичні явища у макро- і нанооб'єктах зі спіновими переходами та металополімерних системах, динаміка квазічастинок у низьковимірних кристалічних структурах» (№ держреєстрації 0122U001981).

Наукова новизна одержаних у роботі результатів полягає в тому, що у ній для моделі вільної плоскої квазідвовимірної кристалічної структури нанорозмірної товщини (наноплівки) гексагональної симетрії **вперше**:

1. У наближенні пружного континууму отримані закони дисперсії частот і групових швидкостей в аналітичному виді для кожної з гілок спектру акустичних фононів у наноплівці гексагональної симетрії. З'ясовано, що обчислені з їх використанням дисперсійні залежності указаних величин узгоджуються з результатами чисельних розрахунків, отриманих для подібних моделей іншими авторами.
2. Досліджені залежності енергій і групових швидкостей акустичних фононів усіх можливих поляризацій від товщини наноплівки та температури у наноплівках структури вюртциту типу GaN, AlN та $2H-PbI_2$. Показано, що залежності цих величин як від довжини хвильового вектора фонона, так і від

товщини наноплівки нелінійні. Залежність енергії фонона від товщини наноплівки виявляється найбільш суттєвою у надтонких плівок.

3. Методами квантової статистики досліджено температурні залежності середніх швидкостей фононів кожної з можливих поляризацій у наноплівках типу 2H-PbI_2 різної товщини. Показано, що зміною температури та товщини наноплівок можна суттєво змінювати швидкість поширення фононів *shear*-поляризації у рази, а фононів *SA*- та *AS*-поляризацій – у десятки разів. Температурні зміни швидкостей поширення фононів нелінійні – в області низьких температур (нижче 150, 90 і 50 К для фононів *SA*-, *AS*- та *shear*-поляризації, відповідно) їх значення стрімко зростають при збільшенні температури, а при більш високих – практично не залежать від неї.
4. Методами квантової теорії твердого тіла досліджено температурні залежності теплоємності, ентропії, вільної енергії Гельмгольца, коефіцієнтів теплопровідності та термодифузії у наноплівках типу 2H-PbI_2 різної товщини. Показано, що 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, а величина внеску фононів поздовжньої – *SA*-поляризації на порядок менша від внеску фононів кожної з них. На відміну від цього найбільший внесок у його величину коефіцієнтів теплопровідності та термодифузії дають поздовжні фонони (*SA*-поляризація).
5. Здійснено оцінку величини термоелектричної добротності наноплівок PbI_2 різної товщини, на основі чого зроблене припущення про перспективність їх використання для створення термоелектричних пристроїв, призначених для роботи в діапазоні кімнатних і вище температур.

Практичне значення отриманих результатів полягає у можливості їх використання при конструюванні та визначенні оптимальних умов для роботи електронних пристроїв на основі матеріалів, до складу яких входять плоскі шари 2H-PbI_2 нанометрової товщини; вони також дають змогу прогнозувати

зміни властивостей інших подібних структур при зміні їхніх розмірів та температури.

Обґрунтованість і достовірність отриманих результатів забезпечується застосуванням відомих і добре апробованих методів теоретичних досліджень в галузі фізики твердого тіла: теорія пружності для встановлення дисперсійних залежностей частот акустичних фононів, модель Дебая-Каллауея і правило Матіссена – для дослідження процесів розсіювання фононів, методи квантової статистики – для встановлення температурних залежностей термодинамічних величин, закону Відемана-Франца-Лоренца, а також їх узгодженням з відомими результатами теоретичних розрахунків та експериментальних вимірювань, виконаних авторами інших незалежних досліджень.

Особистий внесок здобувача. У всіх опублікованих роботах здобувач брав активну участь у обговоренні тематики дослідження, визначенні її мети та формулюванні задач; визначенні методики досліджень; визначенні моделі, здійсненні аналітичних викладок і комп'ютерного моделювання; в обговоренні та інтерпретації результатів, а також підготовки матеріалів до опублікування.

Зокрема, відповідно до обраної моделі ним здійснені математичні викладки й отримані аналітичні вирази для розрахунку дисперсійних залежностей енергії акустичних фононів у квазідвовимірних структурах гексагональної симетрії, на прикладі наноплівки типу GaN і AlN; він виконав комп'ютерне моделювання та побудував відповідні графіки, які ілюструють зміни структури фононного спектру при зміні товщини плівки, що становило предмет публікацій [6*-8*]. Аналогічно, у роботах [2*, 3*, 9*, 10*] представлено самостійно отримані здобувачем аналітичні вирази для дослідження дисперсійних залежностей групових швидкостей акустичних фононів у квазідвовимірних структурах гексагональної симетрії та результати виконаного ним комп'ютерного моделювання змін цих залежностей при змінах товщини наноплівки типу GaN і 2H-PbI₂. У роботі [1*] здобувач самостійно виконав аналіз температурних залежностей статистично усереднених значень

швидкостей поширення фононів кожної, з гілок спектру акустичних фононів у наноплівках типу $2H-PbI_2$ різної товщини, здійснив відповідні комп'ютерні обчислення та підготував матеріал до опублікування. При виконанні дослідження ролі кожної складової спектру акустичних фононів у формуванні термодинамічних, термоелектричних і теплофізичних властивостей квазідвовимірних структур гексагональної симетрії, наноплівок типу $2H-PbI_2$ різної товщини, результати якого висвітлені у роботах [4*, 5*, 11*], здобувач брав участь в обговоренні завдань та методики дослідження, здійснив відповідні комп'ютерні моделювання, виконав узагальнення та графічне представлення отриманих результатів.

Дисертантом особисто складені програми з комп'ютерного моделювання і виконані всі обчислення, висвітлені у дисертації.

Усі етапи дослідження виконувалися під керівництвом наукового керівника – Крамара В.М., доктора фіз.-мат. наук, професора, професора кафедри професійної та технологічної освіти і загальної фізики Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича. Він спрямовував напрям і тематику досліджень, організовував обговорення отриманих результатів та формулювання висновків, а також є співавтором всіх зазначених у переліку робіт, за винятком [1*] і [10*], опублікованих дисертантом одноосібно.

Роботи [3*-6*, 11*] опубліковані у співавторстві з науковцями, які надавали консультації з питань вибору параметрів для виконання конкретних обчислень, використання специфічних термінів (переважно англомовних) та специфіки підготовки матеріалів до подання для опублікування.

Апробація матеріалів дисертації. Усі результати досліджень, висвітлені в дисертації, доповідались і обговорювались на представницьких фахових наукових форумах:

- III Всеукраїнській науково-практичній конференції «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (MEICS–2018, 21–23 листопада 2018 р., м. Дніпро, Україна);

- XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals” (Odessa, August 25–30, 2019, Ukraine);
- 2nd International Research and Practice Conference “Nanoobjects & Nanostructuring” (N&N–2022, Lviv, September 26–28, 2022, Ukraine);
- International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO–2024, Uzhhorod, August 21–24, 2024, Ukraine);
- XX International Freik Conference “Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems” (Ivano-Frankivsk, October 6–10, 2025, Ukraine).

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів з висновками, загальних висновків та переліку використаних джерел. Обсяг дисертації – 147 сторінки, 112 з яких становить основну частину, включає 52 рисунка і 4 таблиці. Список використаних джерел містить 179 найменувань.

РОЗДІЛ 1

ФОНОННІ СТАНИ У НАНОРОЗМІРНИХ КРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУРАХ ТА ЇХНІЙ ВПЛИВ НА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТАКИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1. Нанорозмірні матеріали та низьковимірні структури

Протягом майже трьох останніх десятиліть увага дослідників і технологів у галузі матеріалознавства прикута до вивчення фізичних і фізико-хімічних властивостей твердотільних наноматеріалів [1–4, 23]. Ця обставина пов'язана з унікальністю та шириною діапазону властивостей таких матеріалів – механічних, теплофізичних, електричних, оптичних та інших.

Наноматеріалами називаються структури, що характеризуються наявністю просторових обмежень нанометрового діапазону та відіграють роль потенціальних ям, у яких може реалізуватися локалізація зовнішніх електромагнітних полів або внутрішніх елементарних збуджень. Прикладом внутрішніх збуджень, локалізованих внаслідок наявних просторових обмежень області їхнього поширення у кристалічних структурах, можуть бути:

- носії струму – електрони провідності та дірки;
- безструмові резонансні збудження електронної системи кристалу – екситони, бі- або триекситони;
- збудження системи ядер, що здійснюють коливання навколо вузлів кристалічної ґратки – фонони.

За умови, що лінійний розмір області локалізації збудження в одному, двох або трьох лінійно незалежних напрямках (вимірах) не перевищує довжини його вільного пробігу в необмеженому (надалі – об'ємному або масивному) матеріалі, виникає ефект розмірного квантування його енергетичного (або частотного) спектра. Ефект розмірного квантування енергетичного спектру квазічастинки полягає в тому, що при такому зменшенні розмірів області її локалізації відбувається розщеплення квазінеперервних зон дозволених значень її енергії. При цьому кожна із зон розщеплюється на дискретні множини більш

щільно розташованих мінізон меншої ширини, якщо наявні просторові обмеження в одному або двох вимірах; за умови тривимірних обмежень – на множину дискретних рівнів, що робить спектр відповідних структур подібним до атомного [5].

Залежно від вимірності області просторових обмежень руху квазічастинки, наноматеріали класифікують відносячи їх до дво-, одно- чи нульвимірних структур.

У строгому розумінні цих термінів, двовимірна структура – це «строго впорядкована структура ... у площині» [24, с. 6] – листоподібна плівка, товщиною якої можна знехтувати описуючи рух квазічастинок всередині неї, вважаючи що в одному напрямку він неможливий, а у двох інших – необмежений. Розвиток технологій вирощування багатьох кристалічних структур нанометрових розмірів дав змогу створення таких із них, в яких поширення збудження (рух квазічастинки) виявляється обмеженим в одному напрямку розміром, порядку довжини його (її) вільного пробігу в необмеженому матеріалі λ , а у двох інших може здійснюватись так, як у об'ємних однорідних матеріалах. Такі структури називають квазідвовимірними (quasi-two-dimensional) і позначають символом quasi-2D (див., наприклад, [12, 17, 20]).

Аналогічно, матеріали, в яких рух квазічастинок неможливий у двох або трьох лінійно незалежних напрямках, називають, відповідно, одно- (1D) або нульвимірними (0D) структурами. Прикладом одновимірних структур є нехтовно тонка нитка; нульвимірних – т.з. «квантові точки». Якщо ж рух обмежений областю, розмір якої у двох лінійно незалежних напрямках визначається розмірами порядку довжини вільного пробігу квазічастинки в необмеженому матеріалі, називаються квазіодновимірними. Прикладом таких структур є тонкі дроти або хвилеводи. Аналогічно, квазінульвимірними – т.з. «квантовими плямами» – називаються структури, в яких відповідні внутрішні збудження локалізовані в області, де всі три напрямки їх поширення обмежені розміром, меншим за довжину вільного пробігу в необмеженому матеріалі.

Втім, у багатьох роботах префікс «квазі» опускається, їх називають, відповідно, дво-, одно-, або нульвимірними із збереженням символічних позначень – 2D, 1D або 0D.

Згідно класифікації за вимірністю, об'ємні (масивні) матеріали, в яких будь-які з указаних обмежень відсутні, називаються тривимірними (3D) структурами [19, 20].

Залежно від матеріалу, квазідвовимірні структури створюються різними методами, серед яких найбільш відомими є:

- фізичне (термічне) осадження з парової фази (PVD) [20, 21, 22, 25, 26];
- хімічне осадження з газової фази (CVD) [27–31];
- молекулярно-променева епітаксія (MBE) [20, 32];
- осадження з парів металоорганічних сполук (MOCVD або MOVPE) [33, 34];
- хімічний синтез із колоїдних розчинів [35–38];
- механічна ексfolіація (відлущування) [39–41];
- рідинна ексfolіація (відшарування) [42–44].

1.2. Перспективність 2D-структур як матеріалів сучасної електроніки

Окрім загальновідомого представника 2D-матеріалів – графену [39, 40], на даний час синтезовано велику кількість інших кристалічних і аморфних структур цього класу [45], а також плоских наногетероструктур з одиночною або множинними квантовими ямами, які також відносять до квазі-2D-матеріалів [46–48]. З кожною з них пов'язуються перспективи у певній сфері практичного застосування [23].

Глибоке вивчення властивостей 2D-кристалів виявило унікальні властивості, пов'язані з відмінностями їхньої кристалічної структури, будови енергетичних спектрів електронів і фононів порівняно з відповідними тривимірними матеріалами. Зокрема, наноплівки напівпровідникового матеріалу – вільні, чи нанесені на підложку з іншого матеріалу (субстрат) – мають властивості хвилеводів, що широко використовується в електроніці та

телекомунікації. Важливою рисою 2D-кристалів є залежність їхніх властивостей від зовнішніх чинників – розмірів, температури, дії електричного та магнітного полів.

Наприклад, отриманий А. Геймом і К. Новосьоловим [39] графен – унікальний 2D-матеріал, алотропна форма вуглецю, що утворює плоску гексагональну кристалічну структуру. Вона складається з шару атомів карбону (C), розташованих у вершинах правильних шестикутників, і є напівметалом (напівпровідником з нульовою шириною забороненої зони). Серед двох інших алотропних форм вуглецю найближчим до графену є графіт – шаруватий тривимірний кристал тригональної симетрії, який можна уявити собі як паралельний набір шарів графену, зв'язаних слабкою взаємодією Ван-дер-Ваальса. Графіт належить до класу неметалів за хімічними властивостями, а за електричними класифікується як напівметал – він володіє досить високою ($\sim 10^3 \dots 10^4$ См/м) електропровідністю металічного типу. Теплопровідність графіту досить висока – порядку 2000 Вт/(м·К) – в напрямку, паралельному до площини шарів, але дуже низька – не більше 10 Вт/(м·К) – у поперечному. Завдяки високій рухливості носіїв електро- і теплопровідність графену набагато перевищують відповідні властивості графіту [49], що робить його надзвичайно привабливим матеріалом для створення швидкодіючих пристроїв радіочастотного діапазону [50–55].

Окрім «класичного» одношарового графену методом епітаксії вирощувалися і досліджувалися також дво- та мультишарові структури графену [52]. Встановлено, що властивості таких структур суттєво залежать від кількості шарів і здатні змінюватися під дією зовнішнього електричного поля, прикладеного перпендикулярно до шарів. Ця обставина, разом з високою механічною гнучкістю дає змогу створювати гнучкі електронні пристрої з потрібними функціональними характеристиками шляхом підбору (тюнінгу) відповідних зовнішніх впливів [56–58].

Другим прикладом 2D-матеріалів, що активно синтезуються і вивчаються, є надтонкі плівки дихальогенідів перехідних металів. Ця назва

об'єднує клас матеріалів, склад яких описується формулою MX_2 , де символами M та X позначено хімічні елементи – перехідний метал (M) і халькогенід (X), відповідно.

Найчастіше в науковій літературі серед представників цього класу 2D-матеріалів описані сполуки перехідних металів четвертої (Ti, Zr та ін.), п'ятої (V, Nb та ін.) та шостої (Mo, W та ін.) груп таблиці хімічних елементів з елементами групи халькогенів – S, Se або Te. Дихалькогеніди перехідних металів мають шарувату структуру, яку можна уявити як набір шарових пакетів – «сандвічів», що складаються з атомів перехідного елемента, упорядковано розміщених у площині, над і під якою знаходиться пара паралельних площин, в яких також упорядковано розміщені атоми галогену. Кожний з атомів перехідного металу утворює сильний хімічний зв'язок іонно-ковалентного типу з шістьма найближчими атомами галогену (по три з верхньої та нижньої площин) внаслідок чого формується шаровий пакет – кристалічна структура у вигляді послідовності прямих трикутних призм MX_6 , основи яких – рівносторонні трикутники, у вершинах знаходяться атоми X , а у геометричному центрі кожної з призм – атом M .

Структура кристалів дихалькогенідів перехідних металів являє собою систему паралельних шарових пакетів, розташованих на однаковій відстані один від одного (більшій, ніж відстань між атомами всередині пакету), що взаємодіють між собою внаслідок встановлення між ними зв'язку Ван-дер-Ваальса. Кристали, що описуються однією формулою MX_2 можуть бути утворені періодичним повторенням (трансляцією) одного або групи шарових пакетів, що відрізняються один від одного просторовою орієнтацією призм MX_6 або їх відносним зміщенням на дробову частину величини періоду ґратки у площині пакета. Внаслідок цього шаруваті кристали взагалі, зокрема і дихалькогеніди перехідних металів, можуть мати відмінності будови кристалічної ґратки (мати різні політипи).

Найпоширенішим і найкраще вивченим представником цього класу кристалів є дисульфід молібдену (MoS_2). Встановлено, що дисульфід молібдену

кристалізується у структури гексагональної (H) або ромбодричної (R) симетрії двох різних політипів – $2H-MoS_2$ і $3R-MoS_2$ [59]. У аналогічні структури кристалізуються також інші представники дихалькогенідів перехідних металів, наприклад, WS_2 , $MoSe_2$ і WSe_2 [60]. Усі названі тут кристали належать до класу напівпровідників.

На відміну від цих, інші сполуки дихалькогенідів перехідних елементів, наприклад, дисульфіді ніобію і талію, а також диселеніди ванадію, ніобію і талію кристалізуються в інший структурний тип – політип 1T тригональної симетрії, якому притаманний металевий тип провідності. Така ж структура і тип провідності виявлені у моношаровому MoS_2 (політип 1T- MoS_2), отриманому авторами [61] методом рідинної ексfolіації.

Електронні властивості – структура енергетичних спектрів, ширина забороненої зони, електропровідність тощо, та відповідно, й оптичні властивості тонких плівок дихалькогенідів перехідних елементів можуть змінюватися при зміні кількості шарових пакетів, що їх утворюють [61]. Це робить їх придатними для тюнінгу експлуатаційних характеристик пристроїв, створених на їх основі, наприклад, польових транзисторів [62], фототранзисторів [63] та фотодетекторів [64].

Протягом останнього десятиліття спостерігається бурхливий розвиток технологій отримання ще одного класу 2D-матеріалів з унікальними фізичними властивостями – леговані метал-оксиди [65, 66]. Нанокристали цього класу мають високий ступінь стабільності та придатності до тюнінгу шляхом відповідного підбору фазового складу сполуки. Їх широко застосовують для створення світло- і фотодіодів, накопичувачів енергії (батарей, суперконденсаторів), сенсорів, анодів, паливних елементів тощо [65–68].

Окрім графену, дихалькогенідів перехідних металів та легованих метал-оксидів, станом на цей час синтезовано також велику кількість інших перспективних 2D-матеріалів (див. огляди [1–4, 46]), серед яких надзвичайно привабливими для сучасної електроніки є наноструктури на основі широкозонних напівпровідникових сполук з елементів III і V груп – GaAs, GaP,

InAs, InSb та InP [46, 68], II і VI груп – CdS, CdSe, CdTe, ZnO, ZnS, ZnTe [11, 46], а також представників новітнього покоління подвійних сполук – нітридів галію (GaN) і алюмінію (AlN) [69–72]. Встановлено, що ці матеріали володіють унікальними оптичними, п'єзоелектричними та фотовольтаїчними властивостями, що робить їх придатними для створення світлодіодів [72], фотодетекторів [73–75], гнучких запам'ятовуючих пристроїв [76], квантових каскадних лазерів [77] і фотодетекторів [78, 79].

Із розвитком і удосконаленням нових технологій синтезу – механічної та рідинної (інтеркаляційної) ексfolіацій, а також CVD – стало можливе отримання високоякісних 2D-матеріалів достатньо великих поперечних розмірів на основі шаруватих напівпровідників (InSe [80–82], PbI₂ [83, 84], а також HgI₂, BiI₃, Bi₂S₃ та Sb₂S₃ [85]). Властивості цих матеріалів виявляються перспективними для побудови на їх основі пристроїв фотокаталізу, фотоелементів і фотодетекторів різноманітного діапазону, сенсорів та ін. [85, 86].

Наостанок зазначимо, що низьковимірні, у тому числі й 2D, матеріали широко використовуються у термоелектриці (див., наприклад, огляд [87]). Термостимульовані процеси, у тому числі й термоелектричні, лімітуються властивостями фононної системи кристалу та її взаємодії з електронною. Питанням особливостей пружних коливань, формуванню енергетичного спектру фононів та їхнього впливу на термодинамічні і термоелектричні властивості квазідвовимірних кристалів присвячені наступні частини дисертації.

1.3. Структура, теплові та пружні властивості вюртцитних III-нітридів і діїодидів

Вюртцитами називаються бінарні сполуки, кристалічна ґратка яких належить до гексагональної симетрії. Найперше, під цією назвою розуміють гексагональну модифікацію сульфїду цинку (ZnS). Залежно від умов, сульфїд цинку може кристалізуватися, набуваючи одного з двох типів кристалічної

ґратки: сфалерит (низькотемпературна модифікація) – структура з ґраткою кубічної симетрії (кубічна сингонія, c), або вюртцит – високотемпературна модифікація з ґраткою гексагональної сингонії (гексагональна сингонія, h), названу так на честь французького хіміка Шарля Вюрца (Ch. Würtz). Пізніше, по мірі винайдення аналогічних модифікацій у інших кристалів, їх також відносити до класу вюртцитів.

Зокрема, у вюртцитну структуру кристалізуються бінарні неорганічні сполуки, утворені елементами III групи (B, Al, Ga, In) та азоту (нітроген, N) – так звані III-нітриди: GaN, AlN та InN. Кристалічна ґратка III-нітридів має шарувату структуру, в якій аніони (N) і катіони (Al, Ga або In) утворюють дві гексагональних підґратки, зміщені одна відносно одної (рис. 1.1).

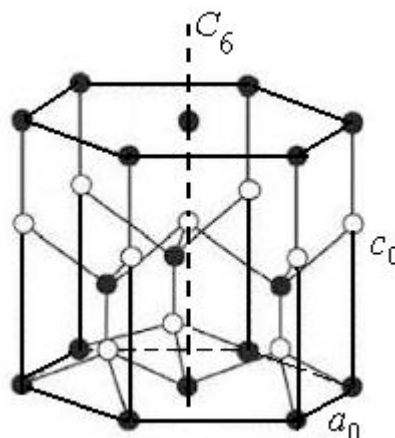


Рис. 1.1. Кристалічна ґратка III-нітридів вюртцитної модифікації (a_0 , c_0 – параметри ґратки; C_6 – вісь 6-го порядку)

● – катіон; ○ – аніон.

Інтерес до III-нітридів пояснюється тим, що завдяки їх застосуванню у перші десятиліття поточного століття був досягнутий значний прогрес у розвитку оптичного і електронного приладобудування [88]. Зокрема, на основі наноплівочок твердих розчинів $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (x – концентрація алюмінію в розчині) були створені різноманітні оптоелектронні джерела – світлодіоди (т.з. LED) та твердотільні лазери, а також приймачі – фотодатчики, придатні для роботи у діапазонах зеленого і блакитного світла чи ультрафіолетового випромінювання тощо [88, 89]. Крім того, на їх основі на даний час виготовляються різноманітні ефективні електронні пристрої – тунельні діоди, польові та біполярні

транзистори [90].

Можливість змінювати концентрацію розчину $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ – складової гетероструктури, матеріал, на якому вона вирощена (субстрат), та поперечні розміри таких гетероструктур, забезпечує широкі можливості для тюнінгу робочих параметрів пристроїв, створених на їх основі. Важливим чинником, що на них впливає, а тому і визначає надійність роботи пристроїв, є здатність отриманої гетероструктури до розсіювання тепла [91], котра визначається її теплопровідністю.

Теплопровідність масивного GaN доволі висока – у досконалих зразках величина коефіцієнта теплопровідності при кімнатних температурах становить приблизно $230 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ [92], що дає змогу ефективно розсіювати тепло, що виділяється при роботі електронних пристроїв високої потужності. Як показують результати експериментальних вимірювань (див., наприклад, [93]), теплопровідність наноплівки, зазвичай, суттєво нижча, ніж у масивних зразках. Цей факт пояснюється впливом просторових обмежень фононів через зменшення швидкості їх поширення у низьковимірних структурах.

Також у гексагональній (вюртцитній) модифікації можуть кристалізуватися і так звані дийодиди – сполуки металу і йоду, зокрема, CdI_2 , HgI_2 , PbI_2 , SnI_2 . Кристалічна ґратка дийодидів являє собою гексагональну щільно упаковану структуру з іонів йоду (аніони, I), які розташовуються у вершинах і центрах правильних шестикутників, утворюючи вузли щільно упакованої гексагональної комірки (рис. 1.2). Катіони (іони атомів металу, M) заповнюють усі октаедричні порожнини у міжвузельному просторі. Вони взаємодіють з найближчими сусідніми іонами йоду, встановлюючи з кожним із них сильний, іонно-ковалентний зв'язок.

Так утворюються шарові пакети, кожний з яких складається з трьох моноатомних шарів $\text{I} - \text{M} - \text{I}$, орієнтованих перпендикулярно до гексагональної осі C_6 [94, 95]. При цьому верхній і нижній моношари аніонів трансляційно нееквівалентні, а координаційний многогранник має форму октаедра. Ґратка будується шляхом паралельної упаковки пакетів $(\text{IMI}')_n$, всередині яких між

різноманітними іонами встановлюються сильні іонно-ковалентні, а між пакетами – слабкі Ван-дер-Ваальсові (молекулярні) зв'язки. Будова отриманих таким чином дийодидів набуває вигляду шаруватої структури (рис. 1.2). Із-посеред інших дийодидів з різних причин технологічного характеру найбільш дослідженим є дийодид свинцю.

Відомо понад 30 політипних модифікацій PbI_2 , що відрізняються одна від одної порядком періодичного чергування укладених в напрямку гексагональної осі с шарових пакетів [95, 96]. Найпоширенішою є стійка за кімнатних температур модифікація $2H\text{-PbI}_2$, структура якого описується формулою $(\text{MI})'(\text{MI})' \dots (\text{MI})'$, а елементарна комірка містить один шаровий пакет [97].

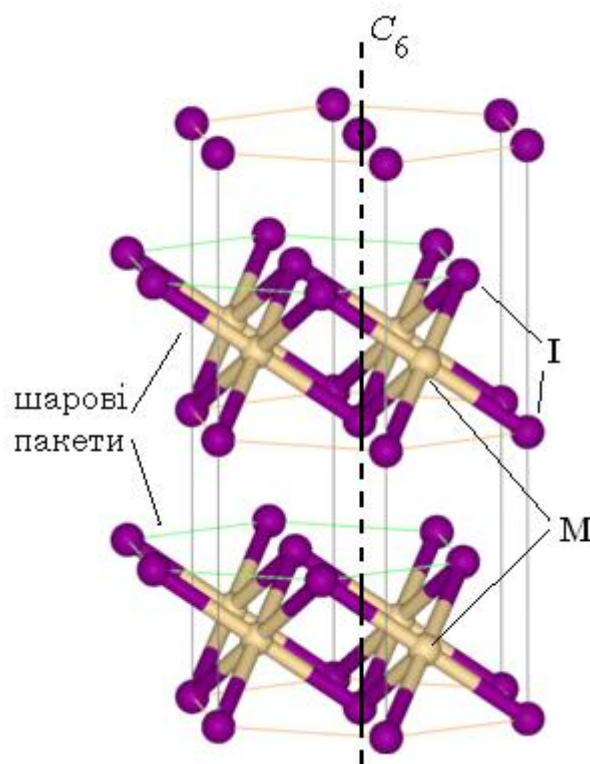


Рис. 1.2. Кристалічна структура дийодидів вюртцитної модифікації [94]

Попри те, що властивості дийодиду свинцю та наноструктур на його основі вивчаються уже доволі давно, інтерес до них не знижується і в наш час. Це пояснюється тим, що поєднання унікальних властивостей цього шаруватого напівпровідника з не менш унікальними властивостями низьковимірних структур на його основі є доволі перспективним напрямом у справі конструювання новітніх поколінь різноманітних електронних, електрооптичних

[98–100] та термоелектричних [101] пристроїв.

Крім того, останнім часом активно розвиваються технології синтезу перовскитів типу $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ – двовимірних гібридних органо-неорганічних структур, прекурсором для виготовлення яких є тонкі шари PbI_2 [102], придатних для виготовлення ефективних пристроїв фотоніки, зокрема і сонячної енергетики [103].

Необхідність розвитку цього напрямку стимулює поглиблене вивчення особливостей протікання фізичних процесів у таких структурах. Як наслідок, в останні роки опубліковано ряд праць, в яких наведені результати як експериментальних, так і теоретичних досліджень різноманітних властивостей надтонких плівок дийодиду свинцю. Зокрема, в роботах [104 – 106] досліджено структуру фононного спектра і закономірності явища теплопереносу, а у [107–109] – трансформації енергетичного спектра електронної системи внаслідок її взаємодії з оптичними фононами та зумовлені ними зміни смуги екситонного поглинання в таких структурах.

Зазначимо також, що у роботі [110] були виміряні значення коефіцієнту теплопровідності кристалічної ґратки масивного дийодиду свинцю при різних температурах. Для напрямку, що відповідає площинам шарових пакетів, його значення при температурі 300 К становить 0,681 Вт/(м·К), що значно нижче, аніж у GaN і AlN.

Водночас, теоретичні аспекти впливу акустичних фононів на термодинамічні і термоелектричні властивості наноплівки дийодиду свинцю, а також їх взаємодії з електронами, що є важливим чинником впливу на перебіг процесів електропровідності, оптичного поглинання, випромінювання, люмінесценції та раманівського розсіювання в квазідвовимірних структурах на сьогоднішній день висвітлені недостатньо.

Причиною цього, зокрема, є відсутність явного вигляду законів дисперсії різних гілок спектра акустичних фононів у квазідвовимірних наноструктурах.

Структура енергетичного спектра акустичних фононів кристалічних структур у багатьох випадках може бути встановлена у наближенні пружного

середовища, яке ґрунтується на законі Гука, згідно якого прикладання до тіла малого механічного напруження викликає в ньому деформацію, відносна величина якої пропорційна до величини цього напруження. Коефіцієнт пропорційності між ними визначається пружними властивостями тіла, кількісні характеристики яких за змістом і величиною залежать від типу деформації.

У реальних кристалах відгук на дію зовнішніх сил, мірою якої є величина зміщення точок під дією зовнішньої сили, залежить від напрямку зміщення, тобто є вектором – вектором зміщення $\vec{U} = (U_1, U_2, U_3)$, компоненти якого U_m ($m = 1, 2, 3$) визначають переміщення точок тіла під дією зовнішньої сили, їх значення залежать як від прикладеного напруження так і від пружних властивостей середовища. У загальному випадку кристали анізотропні, а тому і напруження, і відносні деформації є тензорами 2-го рангу – напруженості, елементами якого є σ_{ij} , та деформацій з елементами ε_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$), відповідно. Тензор деформацій описує зміни форми та об'єму тіла, викликані його деформаціям. Діагональні елементи цього тензора ε_{ii} ($i = 1, 2, 3$) визначають лінійні деформації – стиску-розтягу, тоді як недіагональні ε_{ij} ($j \neq i = 1, 2, 3$) – деформації зсуву. У випадку малих зміщень зв'язок тензора деформацій і вектора зміщень визначається співвідношенням

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right).$$

З урахуванням цього закон Гука записується у матричній формі [111]

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 s_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (i, j = 1, 2, 3), \quad (1.1)$$

де s_{ijkl} – т.з. пружні сталі, що є компонентами тензора 4-го рангу, що має назву тензора пружної податливості середовища. Формула (1.1) дозволяє обчислити компоненти тензора відносних деформацій за відомого навантаження (складових тензора напружень), створеного у точках тіла, пружні характеристики якого – елементи тензора податливості – відомі.

Існує й інша форма запису закону Гука

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 c_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (i, j = 1, 2, 3), \quad (1.2)$$

що виражає компоненти тензора напружень через компоненти тензора деформацій та пружні характеристики середовища – модулі пружності c_{ijkl} , які є компонентами тензора (також 4-го рангу) модулів пружності.

Елементи обох тензорів симетричні за двома першими (так само і останніми) індексами ($c_{ijkl} = c_{jilk}$), що дозволяє спростити їх позначення уведенням матричних позначень з використанням лише двох індексів [111]. Це робиться за схемою

$$\begin{aligned} 1111 &\rightarrow 11, 2222 \rightarrow 22, 3333 \rightarrow 33, 1122 \rightarrow 12, \\ 1133 &\rightarrow 13, 1313 \rightarrow 44, 2323 \rightarrow 55, 1212 \rightarrow 66. \end{aligned}$$

Кількість незалежних компонент тензорів пружної податливості та модулів пружності залежить від симетрії кристалічної ґратки. У кристалів гексагональної симетрії їх п'ять: c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{33} , c_{44} ; інші виражаються через них: $c_{55} = c_{44}$, $c_{66} = (c_{11} - c_{12})/2$. Отже, матриця модулів пружності вюртцитів має вигляд

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{c_{11} - c_{12}}{2} \end{pmatrix}.$$

Елементи цієї матриці – силові характеристики пружних властивостей кристалу: c_{11} і c_{12} визначають жорсткість відносно деформацій стиску-розтягу у базисній площині, перпендикулярній до осі C_6 (рис. 1.1), а c_{13} і c_{33} – у напрямку цієї осі; c_{44} визначає напруження, що виникають внаслідок деформації зсуву в базисній площині (див., наприклад, [112]). Значення цих величин необхідні для встановлення структури спектру частот (енергій) акустичних фононів.

1.4. Стани і роль акустичних фононів у напівпровідникових 2D-структурах

Як відомо (див., наприклад, [111]), атоми кристалічних твердих тіл

знаходяться у постійному хаотичному тепловому русі у вигляді малих коливань кожного з них навколо власного положення рівноваги. Взаємодія між атомами спричиняє поширення коливань на весь ансамбль атомів кристалу, так тепловий рух у ньому має характер хвильового процесу. Енергія теплового руху квантується, а її носієм вважається квазічастинка – фонон. За характером залежності частоти ω коливань від довжини q двовимірного хвильового вектора $\vec{q}$, ці коливання та, відповідно, і фонони, поділяються на дві групи – акустичні та оптичні. Теплові та пов'язані з ними (термостимульовані) процеси у кристалах визначаються динамікою змін, що відбуваються у системі акустичних фононів. Енергетичний спектр акустичних фононів – множина дозволених значень функції $\hbar\omega(q)$ – визначається пружними властивостями кристалу.

Електронна і фононна підсистеми напівпровідникових наноструктур суттєво відрізняється від таких у масивних матеріалах перш за все квантуванням їхніх станів. У необмежених (умовно) тривимірних кристалах квазічастинки – електрони провідності та фонони – можуть вважатися вільними (приклад – наближення майже вільних електронів у зонній теорії твердих тіл). За наявності суттєвих просторових обмежень їхній рух квантується. Цей факт є проявом ефекту розмірного квантування, що спостерігається у структурах, характерний розмір яких хоча би в одному напрямку суттєво менший, ніж довжина вільного пробігу квазічастинки. У випадку акустичних фононів ця величина визначається швидкістю їх поширення (швидкістю звуку) та температурою кристалу. У більшості напівпровідників при кімнатних температурах вона становить величину порядку нанометра [113].

До того ж, розщеплені внаслідок ефекту розмірного квантування стани акустичних фононів набувають ознаки квазіоптичних – граничні значення їх частот при необмеженому зменшенні хвильового вектора відмінні від нуля, на відміну від їх поведінки у масивних кристалах [113, 114].

Указані особливості акустичних фононів у нанорозмірних напівпровідникових структурах з необхідністю впливають на фізичні (у першу

чергу – термодинамічні і термоелектричні) властивості цих структур через те, що саме вони відіграють визначальну роль у реалізації теплових процесів у напівпровідникових матеріалах. Зокрема, вплив просторових обмежень акустичних фононів проявляється у суттєвому зменшенні швидкості групових швидкостей, а тому і зниженні теплопровідності напівпровідникових наноструктур порівняно з їх масивними аналогами [115]. Це погано для задач мініатюризації пристроїв електроніки, де бажаним результатом є збільшення їх кількості на одиницю площі, а тому має бути забезпечене ефективне тепловідведення від робочих елементів цих пристроїв. З іншого боку, це може приводити до покращення термоелектричних властивостей наноструктур, що є позитивним фактором для задач термоелектрики [104].

Ступінь таких впливів сильно залежить від зовнішніх умов – розмірів наноструктури, тиску, температури, наявності домішок в ній або деформацій, присутності електричного чи магнітного полів тощо. З одного боку це дає змогу моделювати зміну властивостей конкретної наноструктури для досягнення потрібних характеристик елементів створюваних пристроїв (фононна інженерія [116]); з іншого – актуалізує проведення спеціальних досліджень в цьому напрямку – як фундаментальних, так і прикладних; експериментальних і теоретичних.

Тематиці дослідження стану підсистеми акустичних фононів у 2D- і квазідвовимірних напівпровідникових наноструктурах, її взаємодії з вільними носіями заряду, та впливу на фізичні властивості таких структур присвячена чимала кількість наукових праць. Багато з них присвячені теоретичному дослідженню теплофізичних властивостей плоских наноструктур на основі Ш-нітридів та діїодидів гексагональної симетрії.

Загальні питання теоретичного дослідження спектральних залежностей кожного з трьох типів акустичних фононів (зсуву, згину та стискання-розтягу) в одиночній квантовій ямі, а також їх взаємодії з електронами докладно досліджені у роботі [117]. Методика і результат розрахунку спектра поперечних акустичних фононів у плоских множинних напівпровідникових наноплівках,

запропонована авторами [118] з метою аналізу шляхів оптимізації дизайну квантових каскадних лазерів.

У роботі [119] на основі аналізу розв'язків транспортного рівняння Больцмана у наближенні пружного середовища показана можливість тюнінгу теплопровідності наноплівки GaN, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ і AlN змінами зовнішнього тиску завдяки його впливу на теплові властивості (теплоємність і теплопровідність) плівок через зміни законів дисперсії фононів і густини фононних станів. На думку авторів, отриманий ними результат може бути використаний для тюнінгу здатності наноплівок досліджуваного типу щодо підвищення теплопровідності, а тому і покращення тепловідведення у оптоелектронних пристроях на їх основі.

Авторами [120] здійснено теоретичне дослідження залежності теплопровідності наноплівок на основі гетероструктур AlN/GaN/AlN від тиску на поверхню та інтерфейс компонентів. Комп'ютерне моделювання з урахуванням залежності модулів пружності від зовнішнього тиску показало, що шляхом стискання (розтягування) можна досягти збільшення (зменшення) швидкості поширення фононів при відповідному зменшенні (збільшенні) густини фононних станів. При цьому роль різних гілок спектру акустичних фононів різна – при збільшенні тиску теплопровідність за рахунок трансформації станів гілки коливань зсуву зростає, але зменшується за рахунок аналогічних змін станів двох інших гілок – коливань типу стиску-розтягу та згину.

Серія робіт авторів [113, 121, 122] присвячена теоретичному дослідженню спектра акустичних фононів в ультратонких шарах вюртцитних гетероструктур AlN/GaN/AlN. Методом скінчених різниць знайдено розв'язки секулярного рівняння на визначення частот усіх трьох типів коливань атомів тришарової структури AlN/GaN/AlN, ямного (GaN) прошарку та бар'єрної обкладинки (AlN) в широкому інтервалі значень хвильового вектора. За отриманими даними методами моделювання побудовані та детально проаналізовані спектральні залежності групових швидкостей фононів в указаних

квазідвовимірних структурах певної товщини d – по 6 нм у випадку наноплівки GaN і AlN, та двох наборів тришарових гетероструктур AlN/GaN/AlN з $d(\text{GaN}) = 4$ нм, $d(\text{AlN}) = 1$ нм і $d(\text{GaN}) = 1$ нм, $d(\text{AlN}) = 2.5$ нм. Також проаналізовані температурні залежності усереднених швидкостей кожного з типів акустичних фононів у досліджуваних структурах [113]. Загальним результатом досліджень цієї групи авторів є те, що у рамках моделі пружного континууму з використанням положень теорії пружності ними обґрунтовано можливість тюнінгу величин групових швидкостей акустичних фононів відповідним підбором товщини ямного та бар'єрного матеріалів тришарових гетероструктур AlN/GaN/AlN.

У статті [123] цих авторів повідомлялося також про результати теоретичного дослідження впливу властивостей бар'єрного матеріалу (обкладинок) плоских тришарових наногетероструктур пластик/Si/пластик та алмаз/Si/алмаз на їх теплопровідність. Показано, що крім товщини шарів на ґраткову теплопровідність гетероструктури впливає матеріал обкладинки. Зокрема, у випадку обкладинок з алмазу, швидкість звуку в якому вища ніж у Si, теплопровідність гетероструктури також більша ніж у шарі кремнію тієї ж товщини. У випадку матеріалу з меншою швидкістю звуку (пластик) – теплопровідність менша. На думку авторів, цей ефект також може лягти в основу технології керування теплопровідністю наноструктур шляхом підбору пружних властивостей матеріалу обкладинки та її товщини.

З питань теплових та термоелектричних властивостей діодидів гексагональної симетрії найбільш дослідженим є діодид свинцю в модифікації $2H\text{-PbI}_2$ та його моношарова наноплівка.

У роботі [110] на основі даних з вимірювання температурних залежностей питомої теплоємності c_p та коефіцієнта термодифузії розраховані значення поздовжніх і поперечних компонент коефіцієнта теплопровідності монокристалу $2H\text{-PbI}_2$ в широких інтервалах температур. Встановлено, що при збільшенні температури від 172,8 до 623 K:

- питома теплоємність c_p практично лінійно зростає від 163 до 191

Дж/(кг·К);

- коефіцієнт термодифузії, виміряний в напрямку площини шарового пакету (перпендикулярному до нього), є монотонно спадною функцією температури, набуваючи значення (в одиницях 10^{-6} м²/с), відповідно, 1,146 (0,579) при температурі 172,8 К але 0,282 (0,119) – при 623 К;

- коефіцієнт теплопровідності аналогічно монотонно спадає від 1,164 (0,588) Вт/(м·К) при температурі 172,8 К до 0,318 (0,134) Вт/(м·К) – при 623 К.

Крім наведених вище даних по теплових властивостях масивного кристалу, є також інформація щодо перспективності моношарової плоскої наноструктури $2H-PbI_2$ до її використанні у якості термоелектричного матеріалу [101, 124]. Так, авторами статті [101] засобами пакета програм комп'ютерної симуляції «з перших принципів» Vienna (VASP) на основі теорії функціоналу густини з використанням градієнтної параметризації обмінно-кореляційного функціоналу, а також методу гібридного потенціалу (HSE) досліджено процеси переносу в електронній системі шляхом розв'язання транспортного рівняння Больцмана чисельними методами. Отримання структури енергетичного спектру і хвильових функцій електронів, розрахунок густини їх станів та групової швидкості стало базою для обчислення ефективних мас вільних носіїв, сталих деформаційного потенціалу та модуля пружності 2D-структури. Це, у свою чергу, дало змогу обчислити рухливість носіїв у моношаровому дийодиді свинцю при концентрації $1,9 \cdot 10^9$ см⁻² і температурі 300 К та, надалі, обчислити значення питомої електропровідності, коефіцієнта Зеєбека і електронної складової теплопровідності цієї наноструктури в інтервалі температур 200 ... 900 К.

Отримані на основі розв'язку транспортного рівняння Больцмана значення ґраткової компоненти коефіцієнта теплопровідності для того ж самого інтервалу температур виявилися суттєво меншими, ніж у масивному $2H-PbI_2$. Згідно даних обчислень, коефіцієнт теплопровідності кристалічної ґратки моношарового дийодиду свинцю монотонно спадає від значення 0,096 Вт/(м·К) при 200 К до 0,002 Вт/(м·К) при 900 К.

На основі розрахованих величин питомої електропровідності σ , коефіцієнтів Зеебека S та теплопровідності κ авторами цитованої роботи здійснена оцінка термоелектричної добротності

$$zT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa} \quad (1.3)$$

моношарового PbI_2 , зумовленої всіма типами акустичних фононів і системою електронів (дірок). Показано, що у зразках з електропровідністю n -типу в інтервалі температур 300 ... 900 К параметр $zT > 1$, лінійно зростає при збільшенні температури так, що при концентрації електронів $1,9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ і $T = 900 \text{ К}$ він може досягати найбільшого значення $zT = 4,9$. Підбором концентрації дірок і значення температури можна також досягти величини термоелектричної добротності майже 3,5 і у зразках з p -типом провідності. Ці факти свідчать про те, що моношарові наноплівки дийодиду свинцю обох типів провідності є перспективним матеріалом для створення термоелектричних пристроїв.

У роботі [124] засобами пакета (VASP) методами теорії функціоналу щільності станів встановлено причину дуже низької – 0,052 Вт/(м·К) – ґраткової теплопровідності моношарової наноплівки PbI_2 , що визначається особливостями спектра акустичних фононів, які «дають домінуючий внесок у цю величину» [124, с. 114223-5]. Обчислені також значення модулів пружності цієї структури виявилися значно меншими від аналогічних у інших 2D-структурах. Це дало авторам зробити висновок, що «моношаровий PbI_2 механічно і динамічно стабільний, більш гнучкий, ніж інші 2D-матеріали» [124, с. 114223-5]

Висновки до розділу 1

1. За даними аналізу літературних джерел, квазідвовимірні напівпровідникові матеріали знаходяться у полі уваги дослідників уже понад двадцять років. Володіючи унікальними фізичними властивостями, вони мають широкий спектр застосувань у електроніці новітнього покоління –

наноелектроніці. На даний час відбувається активний розвиток технологій синтезу новітніх, з принципово недосяжними раніше властивостями, наноматеріалів. Це дає змогу створювати надійні гнучкі електронні, оптоелектронні чи термоелектричні пристрої малої енергоємності з потрібними функціональними характеристиками. Вивчення способів зовнішнього впливу на ці характеристики є актуальною задачею сучасного матеріалознавства.

2. Виконаний огляд результатів експериментальних досліджень фізичних властивостей напівпровідникових квазі-2D-структур показав, що важливим фактором впливу на них є зміни в їхній фононній системі, викликані ступенем просторових обмежень та зміною зовнішніх умов, зокрема, температури та тиску.

3. Наявні теоретичні роботи з вивчення впливу акустичних фононів на властивості 2D-наноструктур дозволяють досить добре зрозуміти їхні відмінності від властивостей масивних матеріалів. Проте, застосування в них потужного апарату методів чисельних розрахунків не передбачає змоги аналізу змін властивостей матеріалу при зміні його товщини, що важливо для усвідомлення методики виконання завдань фононного інжинірингу. Для цього необхідне застосування аналітичних методів дослідження.

РОЗДІЛ 2

АНАЛІТИЧНИЙ РОЗРАХУНОК СПЕКТРА ЧАСТОТ І ГРУПОВИХ ШВИДКОСТЕЙ АКУСТИЧНИХ ФОНОНІВ У КВАЗІДВОВИМІРНИХ НАНОСТРУКТУРАХ

2.1. Загальна методика аналітичного дослідження енергетичного спектра акустичних фоновів у наноплівках гексагональної симетрії

Попри значну кількість опублікованих результатів як теоретичних досліджень фізичних властивостей напівпровідникових 2D-наноструктур, актуальною залишається задача теоретичного опису електрон-фоновної взаємодії у таких матеріалах. Механізми і ефективність взаємодії електронної та фоновної підсистем кристалів є важливим чинником в процесах електро- і теплопровідності, оптичного поглинання, випромінювання, люмінесценції та раманівського розсіювання в таких системах [125]. Особливу складність тут викликає послідовний опис впливу на указані процеси акустичних фоновів.

Причина цього полягає у складності розрахунку спектральних залежностей гілок фоновного спектру акустичних фоновів у нанорозмірних структурах. Тож встановлення явного виду законів дисперсії кожної з гілок спектра акустичних фоновів у вигляді аналітичних функцій є актуальною задачею для розвитку теорії фізики напівпровідникових наноструктур.

У цьому розділі пропонується метод встановлення аналітичних залежностей енергій акустичних фоновів у плоскій квазідвовимірній кристалічній наноструктурі – наноплівці (рис. 2.1) – від хвильового вектора.

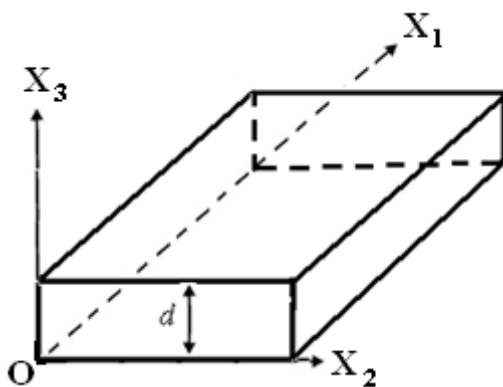


Рис. 2.1. Геометрична модель наноплівки

Він ґрунтується на ідеї розвинення у ряд Фур'є амплітуд компонент вектора зміщень пружних коливань атомів кристалічної ґратки. Застосування цього методу дає змогу знайти аналітичний розв'язок рівнянь руху та закону дисперсії частоти усіх гілок спектра акустичних фононів.

Загальна методика розв'язання цієї задачі (див., наприклад, [113, 117]) ґрунтується на положеннях теорії пружності та наближення пружного континууму і полягає в наступному.

Використовуючи наведені у попередньому розділі позначення, рівняння пружної хвилі, що поширюється в напрямку деякої осі OX_m в анізотропному середовищі з об'ємною густиною ρ , можна подати у вигляді диференціального рівняння другого порядку у частинних похідних

$$\rho \frac{\partial^2 U_m}{\partial t^2} = \sum_{l=1}^3 \frac{\partial \sigma_{ml}}{\partial x_l} \quad (m = 1, 2, 3). \quad (2.1)$$

У випадку малих гармонічних коливань атомів наноплівки його розв'язок шукають (див., наприклад, [117]) у вигляді суперпозиції плоских хвиль, що поширюються у площині X_1OX_2 . Вважаючи, що пружні коливання поширюються в напрямку осі OX_1 , а наноплівка у площині X_1OX_2 однорідна, розв'язок кожного з рівнянь руху подається у вигляді суперпозиції функцій

$$U_m(x_1, x_3, t) = u_m(x_3) \exp[i(\omega t - qx_1)] \quad (m = 1, 2, 3), \quad (2.2)$$

де $u_m(x_3)$ – невідома функція (амплітуда коливань вектора зміщень), значення якої залежать від змінної x_3 ; ω – циклічна частота; q – поздовжня складова двовимірного хвильового вектора; i – уявна одиниця; t – часова змінна [113].

Підставляючи (2.2) у рівняння (2.1), доповнені відповідними крайовими умовами, отримують систему звичайних диференціальних рівнянь другого порядку на знаходження залежності частоти від хвильового вектора. Вигляд рівнянь цієї системи залежить від поляризації акустичної хвилі, що поширюється у середовищі, та його властивостей. У тонких плівках можуть поширюватися три типи акустичних хвиль, які відрізняються одна від одної симетрією коливань:

- хвилі зсуву (shear waves) – поперечні хвилі з компонентами вектора зміщень $(0, u_2, 0)$, поляризованих у площині X_1OX_2 , де u_2 – функція змінної x_3 ;
- дилатаційні (хвилі стиску-розтягу) – спрямовані хвилі з компонентами вектора зміщень $(u_1, 0, u_3)$, де u_1 і u_3 – функції змінної x_3 перша з яких симетрична, тобто $u_1(-x_3) = u_1(x_3)$, а друга – антисиметрична, $u_3(-x_3) = -u_3(x_3)$;
- флексуральні (хвилі згину) – спрямовані хвилі з компонентами $(u_1, 0, u_3)$, де u_1 антисиметрична, а u_3 – симетрична функції змінної x_3 [113, 117].

З урахуванням симетрії гексагональної наноплівки та представлення (2.2) система рівнянь (2.1), записаних для кожного типу цих хвиль, зводиться до системи звичайних диференціальних рівнянь другого порядку, наведених у статті [113]. Розв'язок цієї системи зазвичай знаходиться методом скінченних різниць (див., наприклад, [113–115]). Це дає змогу будувати графіки залежностей $\omega(q)$ та використовувати її для комп'ютерного моделювання інших властивостей наноструктури, використовуючи стандартизовані пакети прикладних програм. Проте, їх застосування можливе за наявності потужної, не завжди доступної, обчислювальної техніки. Крім того, існують задачі, для яких такі пакети відсутні.

Нами у роботах [126–128] вперше запропоновано шукати розв'язок системи (2.2) аналітично, виходячи з міркувань можливості розвинення невідомої функції, визначеної на відрізку скінченої довжини, у тригонометричний ряд Фур'є. Тобто, шукати амплітуди коливань вектора зміщень у вигляді розвинення по ортонормованій на відрізку $[0, d]$ системі функцій $\{\sin x, \cos x\}$

$$u_m(x) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin\left(\frac{n\pi x}{d}\right), \quad (2.3a)$$

де

$$b_n = \frac{1}{d} \int_0^d u_m \sin\left(\frac{n\pi x}{d}\right) dx \quad (n = 1, 2, \dots), \quad (2.36)$$

або

$$u_m(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos\left(\frac{n\pi x}{d}\right), \quad (2.4a)$$

де

$$a_n = \frac{1}{d} \int_0^d u_m \cos\left(\frac{n\pi x}{d}\right) dx \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (2.46)$$

Застосувавши (2.3) або (2.4) у якості u_m у (2.2), після підстановки останніх у рівняння (2.1), записані з урахуванням симетрії та відповідних крайових умов, приводять до системи звичайних диференціальних рівнянь другого порядку, яка розпадається на множину систем алгебраїчних рівнянь, що дають змогу встановити залежність частоти коливань від хвильового вектора. Конкретні викладки і результати наведені у наступних пунктах цього розділу.

2.2. Спектр частот хвиль зсуву

Рівняння руху (2.1), записане для хвилі зсуву, що поширюється в напрямку осі OX_1 у гомогенній наноплівці гексагональної симетрії, зводиться [113] до звичайного диференціального рівняння

$$-\rho\omega^2 u_2(x_3) = c_{44} \frac{d^2 u_2(x_3)}{dx_3^2} - c_{66} q^2 u_2(x_3). \quad (2.5)$$

Припускаючи, що навантаження на поверхні плавки відсутні, крайові умови можна записати у вигляді

$$\left. \frac{du_2(x_3)}{dx_3} \right|_{x_3=0} = \left. \frac{du_2(x_3)}{dx_3} \right|_{x_3=d} = 0. \quad (2.6)$$

Можна бачити, що їх задовольняє функція

$$u_2(x_3) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos\left(\frac{n\pi x_3}{d}\right), \quad (2.7)$$

похідні якої

$$\frac{du_2(x_3)}{dx_3} = -\frac{\pi}{d} \sum_{n=1}^{\infty} n a_n \sin\left(\frac{n\pi x_3}{d}\right), \quad (2.8)$$

$$\frac{d^2 u_2(x_3)}{dx_3^2} = -\left(\frac{\pi}{d}\right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} n^2 a_n \cos\left(\frac{n\pi x_3}{d}\right). \quad (2.9)$$

При такому виборі вигляду функції u_2 рівняння (2.5) набуває вигляду ряду

$$(\rho\omega_0^2 - c_{66}q^2) \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \{[\rho\omega_n^2 - c_{66}q^2 - c_{44}\left(\frac{n\pi}{d}\right)^2] a_n \cos\left(\frac{n\pi x_3}{d}\right)\} = 0 \quad (2.10)$$

сума якого дорівнює нулю при ненульових коефіцієнтах a_n за умови рівності нулю кожного його члена, тобто

$$\begin{cases} \rho\omega_0^2 - c_{66}q^2 = 0 \\ \rho\omega_n^2 - c_{66}q^2 - c_{44}\left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 = 0 \end{cases} \cdot \quad (2.11)$$

Звідси отримуємо залежності від хвильового вектора $\vec{q}$ складових спектра частот хвиль зсуву у наноплівці гексагональної симетрії товщиною d

$$\omega_n^{sh} = \sqrt{\frac{c_{66}q^2 + c_{44}\left(\frac{n\pi}{d}\right)^2}{\rho}}, \quad (n = 1, 2, \dots). \quad (2.12)$$

Видно, що просторові обмеження по товщині цієї структури привели до появи у ній квазіоптичних фононних станів, частоти яких функціонально залежать від товщини наноплівки d та параметрично – від коливного квантового числа n . При необмеженому зростанні товщини наноплівки частоти усіх станів наближаються до частоти

$$\omega_0^{sh} = \sqrt{\frac{c_{66}}{\rho}} q = \omega_{TA_2} \quad (2.13)$$

TA_2 -моди поперечних акустичних хвиль у масивному кристалі гексагональної симетрії.

2.3. Спектр частот дилатаційної та флексуральної мод

Застосуємо, наслідуючи авторів статей [113, 121, 122], позначення u_m^S для функції, симетричної за зміною x_3 , та u_m^A – для антисиметричної. Тоді компонентами вектора зміщень у дилатаційній хвилі будуть $(u_1^S, 0, u_3^A)$, флексуральної – $(u_1^A, 0, u_3^S)$. Відповідно, позначаються і фонони цих мод: дилатаційні – символом SA, флексуральні – символом AS.

Для встановлення функціональної залежності частот фононів кожної з цих мод використаємо наведені у [113] диференціальні рівняння для функцій u_1 та u_3 , а також відповідні крайові умови.

З урахуванням гомогенності наноплівки рівняння для функцій u_1 та u_3 мають вигляд

$$-\rho\omega^2 u_1 = -c_{11}q^2 u_1 + c_{44} \frac{d^2 u_1}{dx_3^2} - i(c_{13} + c_{44})q \frac{du_3}{dx_3}, \quad (2.14)$$

$$-\rho\omega^2 u_3 = -c_{44}q^2 u_3 + c_{33} \frac{d^2 u_3}{dx_3^2} - i(c_{13} + c_{44})q \frac{du_1}{dx_3}. \quad (2.15)$$

Крайові умови для них описуються рівняннями

$$\frac{du_1}{dx_3} - iqu_3 = 0, \quad c_{33} \frac{du_3}{dx_3} + c_{13}qu_1 = 0. \quad (2.16)$$

Обираючи для цих функцій представлення у вигляді рядів Фур'є, наприклад,

$$u_1(x_3) \equiv u_1^A = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin\left(\frac{n\pi x_3}{d}\right), \quad (2.17)$$

$$u_3(x_3) \equiv u_3^S = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos\left(\frac{n\pi x_3}{d}\right), \quad (2.18)$$

знаходимо їхні похідні

$$\frac{du_1}{dx_3} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n\pi}{d} b_n \cos\left(\frac{n\pi x_3}{d}\right), \quad (2.19)$$

$$\frac{d^2 u_1}{dx_3^2} = -\sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 b_n \sin\left(\frac{n\pi x_3}{d}\right), \quad (2.20)$$

та

$$\frac{du_3}{dx_3} = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{n\pi}{d} a_n \sin\left(\frac{n\pi x_3}{d}\right), \quad (2.19)$$

$$\frac{d^2 u_3}{dx_3^2} = -\sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 a_n \cos\left(\frac{n\pi x_3}{d}\right). \quad (2.20)$$

Підставляючи їх, відповідно, у рівняння (2.14) і (2.15) складаємо, подібно до випадку хвиль зсуву, систему

$$\begin{cases} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ [\rho\omega_n^2 - c_{11}q^2 - \left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 c_{44}] b_n - i \frac{n\pi}{d} (c_{13} + c_{44}) q a_n \right\} \sin\left(\frac{n\pi}{d}\right) = 0 \\ \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ i [(\rho\omega_n^2 - c_{44}q^2 - \left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 c_{33})] a_n - \frac{n\pi}{d} (c_{13} + c_{44}) q b_n \right\} \cos\left(\frac{n\pi}{d}\right) + \\ + i \frac{a_0}{2} (\rho\omega_0^2 - c_{44}q^2) = 0. \end{cases} \quad (2.21)$$

Вимогою виконання кожного з її рівнянь для будь-яких значень змінної x_3 є умова рівності нулю кожного з членів ряду, що знаходиться у його лівій частині. Вона задовольняється, якщо виконуються рівність

$$(\rho\omega_0^2 - c_{44}q^2) = 0 \quad (2.22)$$

і система

$$\begin{cases} \frac{n\pi}{d} (c_{13} + c_{44}) q a_n - i [\rho\omega_n^2 - c_{11}q^2 - \left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 c_{44}] b_n = 0 \\ i [\rho\omega_n^2 - c_{44}q^2 - \left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 c_{33}] a_n + \frac{n\pi}{d} (c_{13} + c_{44}) q b_n = 0 \end{cases}, \quad (2.23)$$

що може розглядатися як система алгебраїчних рівнянь для знаходження

коефіцієнтів a_n та b_n рядів Фур'є для функцій u_3^S і u_1^A відповідно. Умовою існування нетривіального розв'язку кожної з таких систем є рівність нулю її детермінанту, тобто

$$\begin{vmatrix} \frac{n\pi}{d}(c_{13} + c_{44})q & -i[\rho\omega_n^2 - c_{11}q^2 - (\frac{n\pi}{d})^2 c_{44}] \\ i[\rho\omega_n^2 - c_{44}q^2 - (\frac{n\pi}{d})^2 c_{33}] & \frac{n\pi}{d}(c_{13} + c_{44})qb_n \end{vmatrix} = 0. \quad (2.24)$$

Задача визначення невідомої ω_n з рівняння, до якого зводиться вираз (2.24), називається секулярною, а знайдені залежності $\omega_n(q)$ – корені цього рівняння – спектральними залежностями відповідної фононної гілки. Множина значень $\omega_n(q)$ ($n = 1, 2, \dots$) утворює спектр частот цієї гілки.

Розкриваючи визначник другого порядку отримуємо бікватратне рівняння, що пов'язує невідому функцію ω_n та її аргумент q

$$[\rho\omega_n^2 - c_{11}q^2 - (\frac{n\pi}{d})^2 c_{44}] \cdot [\rho\omega_n^2 - c_{44}q^2 - (\frac{n\pi}{d})^2 c_{33}] - (\frac{n\pi}{d})^2 (c_{13} + c_{44})^2 q^2 = 0$$

або

$$\begin{aligned} & [\rho\omega_n^2]^2 - [(c_{11} + c_{44})q^2 + (\frac{n\pi}{d})^2 (c_{33} + c_{44})]\rho\omega_n^2 + \\ & + c_{11}c_{44}q^4 + (\frac{n\pi}{d})^2 (c_{11}c_{33} - c_{13}^2 - 2c_{13}c_{44})q^2 + (\frac{n\pi}{d})^4 c_{33}c_{44} = 0. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Коренями цього рівняння є функції

$$\omega_n(q) = \sqrt{\frac{F_{1n}(q) \pm \sqrt{F_{2n}(q)}}{2\rho}}, \quad (2.26)$$

де

$$F_{1n}(q) = (c_{11} + c_{44})q^2 + (\frac{n\pi}{d})^2 (c_{33} + c_{44}) \quad (2.27)$$

i

$$F_{2n}(q) = (c_{11} - c_{44})^2 q^4 + 2\left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 [2(c_{13} + c_{44})^2 - (c_{33} - c_{44})(c_{11} - c_{44})] q^2 + \left(\frac{n\pi}{d}\right)^4 (c_{33} - c_{44})^2 \quad (2.28)$$

– допоміжні вирази, введені для уникнення громіздкості запису шуканої функції, що визначає дисперсійну залежність частоти акустичних фононів, обмежених у наноплівці.

Формула (2.26) визначає двозначну функцію, містячи символ « $\pm$ » під знаком кореня. Для вибору однозначної залежності $\omega_n(q)$ розглянутої тут флексуральної моди (AS-поляризація), накладемо умову, щоби формула (2.26) у випадку нескінченно великих значень параметра d переходила у вираз, отриманий з (2.22)

$$\omega_0^{AS} = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} q \equiv \omega_{TA_1}, \quad (2.29)$$

що визначає частоту TA_1 -моди поперечних акустичних хвиль у масивному кристалі гексагональної симетрії. Нескладно побачити, що формула (2.29) отримується з (2.26) при $n = 0$ за умови вибору в ній знаку « $-$ ». Отже, закон дисперсії складових спектра флексуральних фононів у наноплівці гексагональної симетрії товщиною d визначається функцією

$$\omega_n^{AS}(q) = \sqrt{\frac{F_{1n}(q) - \sqrt{F_{2n}(q)}}{2\rho}} \quad (n = 1, 2, \dots), \quad (2.30)$$

де $F_{1n}(q)$ і $F_{2n}(q)$ визначаються формулами (2.27) та (2.28), відповідно.

Для знаходження дисперсійної залежності складових спектра дилатаційних фононів (SA-поляризація) покладемо

$$u_1(x_3) \equiv u_1^S = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos\left(\frac{n\pi x_3}{d}\right), \quad (2.31)$$

$$u_3(x_3) \equiv u_3^A = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin\left(\frac{n\pi x_3}{d}\right), \quad (2.32)$$

підставимо їх та їхні похідні у (2.14 – 16) і виконаємо перетворення, аналогічні попереднім. Отримуються ті самі рівняння, а їх розв'язки визначаються формулою, (2.26) у якій під знаком кореня стоїть символ «+».

Отже, закон дисперсії складових спектра дилатаційних фононів у наноплівці гексагональної симетрії товщиною d визначається функцією

$$\omega_n^{SA}(q) = \sqrt{\frac{F_{1n}(q) + \sqrt{F_{2n}(q)}}{2\rho}} \quad (n = 1, 2, \dots), \quad (2.33)$$

де $F_{1n}(q)$ і $F_{2n}(q)$ також визначаються формулами (2.27) та (2.28), відповідно.

При $n = 0$ вона набуває вигляду

$$\omega_0^{SA} = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}} q \equiv \omega_{LA}, \quad (2.34)$$

що визначає частоту поздовжніх акустичних фононів у масивному кристалі гексагональної симетрії.

Підсумовуючи, можна стверджувати, що запропонований нами метод дає змогу встановити дисперсійні залежності усіх складових частотного спектру акустичних фононів у наноплівках гексагональної симетрії довільної товщини – хвиль зсуву, дилатаційних та флексуральних мод. Аналіз отриманих результатів показує, що ці залежності відбивають квазіоптичний характер законів дисперсії обмежених акустичних фононів; у наноплівках гексагональної симетрії частоти хвиль зсуву, дилатаційної і флексуральної мод при $q \rightarrow 0$ набувають своїх найменших, відмінних від нуля, значень

$$\omega_n^{sh}(0) = \omega_n^{AS}(0) = \frac{n\pi}{d} \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}, \quad \omega_n^{SA}(0) = \frac{n\pi}{d} \sqrt{\frac{c_{33}}{\rho}}, \quad (2.35)$$

пропорційних до величини квантового числа n , зменшуються обернено пропорційно до товщини наноплівки d при її зростанні та визначаються модулем зсуву c_{44} у фононів поперечних поляризацій, але модулем пружності

c_{33} щодо деформацій стиску-розтягу – у поздовжньо поляризованих. При необмеженому збільшенні товщини наноплівки закон дисперсії частот обмежених у ній фононів перетворюється у такий, що відповідає фононам у масивному кристалі.

Наведені вище міркування не суперечать загальноприйнятим уявленням, що може вважатися підставою вважати одержані функції $\omega_n(q)$ спектральними залежностями обмежених акустичних фононів у наноплівках гексагональної симетрії.

Використовуючи отримані вище аналітичні вирази для законів дисперсії частот акустичних фононів у наноплівках гексагональної симетрії, нами досліджено зміни енергетичного спектра кожної з гілок обмежених акустичних фононів у наноплівках GaN, AlN [128] і PbI₂ [129] вюртцитної структури.

2.4. Розрахунок енергетичних спектрів акустичних фононів у наноплівках нітриду галію

Результати розрахунків дисперсійних кривих перших чотирьох коливних станів ($n = 1, 2, \dots, 4$) акустичних фононів типу хвиль зсуву у наноплівках GaN різної товщини $d = Nc_0$, де N – кількість атомних шарів, а c_0 – стала ґратки в напрямку росту наноплівки (рис. 1.1) ілюструють рис. 2.2–2.4. Для розрахунків використовували величини, що визначають кристалічну будову і механічні властивості масивного нітриду галію (вюртцит): параметри ґратки $a_0 = 3,189 \text{ \AA}$, $c_0 = 5,185 \text{ \AA}$ [130], об'ємну густину $\rho = 6,15 \text{ г/см}^3$ і модулі пружності (у ГПа): $c_{11} = 390$, $c_{33} = 398$, $c_{44} = 105$, $c_{66} = 123$, $c_{13} = 106$ [131].

Аналіз результатів, отриманих при використанні такого набору параметрів, показав наступне.

По-перше, в довгохвильовому діапазоні (малі значення q) залежність $\hbar\omega_n(q)$ суттєво відрізняється від такої у масивному кристалі. Замість характерної для 3D-структур лінійної залежності, у наноплівках вона виявляється параболічною (рис. 2.2).

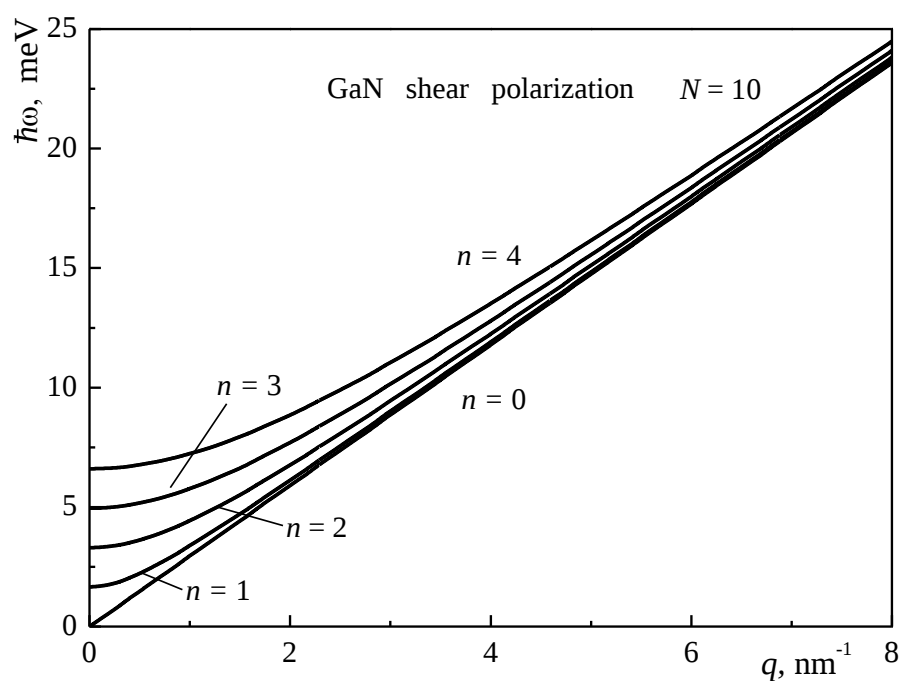


Рис. 2.2. Енергетичний спектр фоновної моди коливань зсуву в наноплівці GaN товщиною в $N = 10$ моношарів (n – квантове число коливного стану)

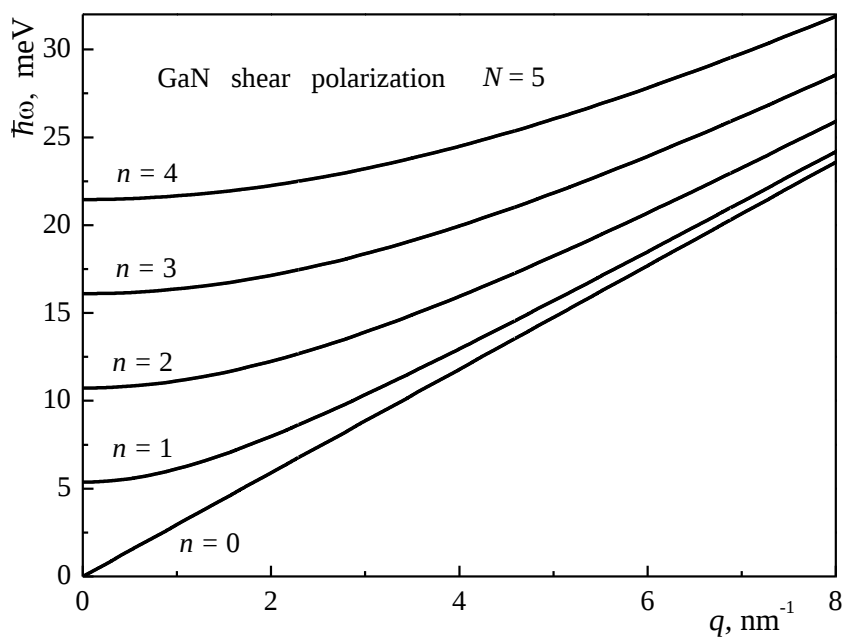


Рис. 2.3. Енергетичний спектр фоновної моди коливань зсуву в наноплівці GaN товщиною в $N = 5$ моношарів

Із просуванням у короткохвильовий діапазон, ця залежність поступово трансформується в лінійну, відстані між дисперсійними кривими різних станів зменшуються, а усі вони наближаються до дисперсійної кривої масивного кристалу $\hbar\omega_0(q)$.

По-друге, в ультратонких наноплівках мінімальні значення енергії $\hbar\omega_n(0)$ станів – компонентів моди хвиль зсуву, на які розщеплюється спектр поперечної TA_2 -хвилі масивного нітриду галію, суттєво зростають при зменшенні товщини плівки.

Енергії $\hbar\omega_n(q)$ усіх станів спектра хвиль зсуву, обчислені при будь-якому фіксованому ненульовому значенні величини хвильового вектора q , стрімко спадають із збільшенням товщини наноплівки d асимптотично наближаючись до значення енергії поперечних акустичних фононів TA_2 -поляризації, що поширюються вздовж осі $[100]$ у масивному кристалі (рис. 2.4).

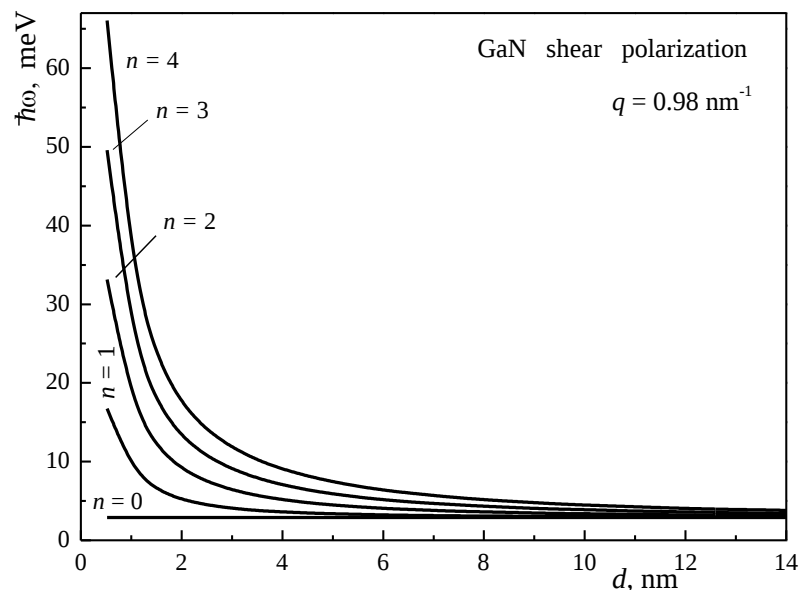


Рис. 2.4. Залежність енергії фононної моди коливань зсуву від товщини наноплівки нітриду галію

За даними розрахунків, аналогічні трансформації енергетичного спектра при зміні товщини наноплівки очікуються й у випадку фононів інших поляризацій.

Так, графіки дисперсійних залежностей перших чотирьох квантових

станів флексуральних фононів у наноплівці товщиною в 10 моношарів GaN показані на рис. 2.5 з якого видно, що значення їхніх енергій у точці $q = 0$ збігаються з такими у хвиль зсуву. Проте, швидкості зростання енергії фононів

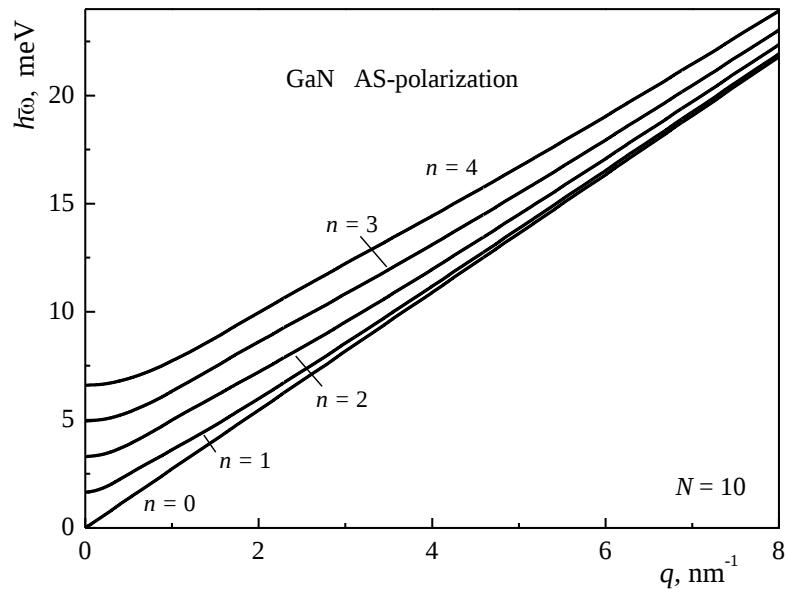


Рис. 2.5. Енергетичний спектр флексуральних фононів у наноплівці GaN товщиною в $N = 10$ моношарів

цих мод при збільшенні величини q мало відрізняються (табл. 2.1). До того ж, область нелінійного зростання функцій $\hbar\omega_n(q)$ ($n = 1, 2, \dots$) у випадку фононів флексуральної поляризації вужча, ніж у хвиль зсуву.

Таблиця 2.1. Значення (у меВ) енергії фононних станів $\hbar\omega_n(q)$ різної поляризації у наноплівках нітриду галію товщиною $d = N \cdot c_0$ у точці $q = 8 \text{ nm}^{-1}$

	$N = 10$		$N = 5$		$N = 1$	
	shear	AS	shear	AS	shear	AS
$n = 1$	23,58	21,87	24,12	22,29	28,73	31,60
$n = 2$	23,75	22,30	25,85	23,87	40,52	45,10
$n = 3$	24,03	22,97	28,50	26,15	54,80	58,84
$n = 4$	24,43	23,87	31,84	28,81	70,07	73,44

Залежність енергії $\hbar\omega_n(q)$ станів флексуральних фононів від товщини наноплівки нітриду галію d ілюструє рис. 2.6. Подібно до випадку фононів поляризації хвиль зсуву (рис. 2.4), енергія станів $\hbar\omega_n(q)$ флексуральних фононів, обчислена при наведених вище значеннях параметрів і фіксованому значенні величини хвильового вектора $q = 0,98 \text{ nm}^{-1}$, стрімко спадає із збільшенням товщини

наноплівки. При цьому зменшуються також відстані між сусідніми дисперсійними кривими, так що усі вони асимптотично наближаються до графіка дисперсійної залежності поперечних акустичних фононів TA_1 -поляризації, що поширюються вздовж осі $[100]$ у масивному кристалі GaN.

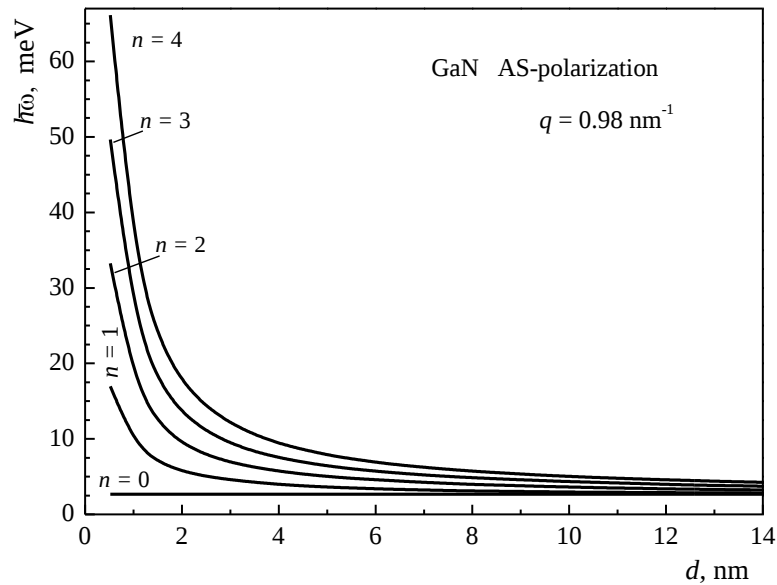


Рис. 2.6. Залежність енергії флексуральних фононів від товщини наноплівки GaN

Аналогічні результати розрахунків, виконаних для випадку дилатаційних фононів у наноплівці нітриду галію, наведені на рис. 2.7–2.9. Їх аналіз показує що у наноплівках нітриду галію початкові значення $\hbar\omega_n(0)$ енергії станів дилатаційних фононів набагато більші, ніж у відповідних станів інших мод, оскільки значення модуля пружності c_{33} , котрий, згідно (2.35), їх визначає, майже вчетверо перевищує величину модуля c_{44} , який відіграє цю роль у випадку флексуральних фононів і хвиль зсуву. Це, у свою чергу, забезпечує значно більші інтервали між сусідніми дисперсійними кривими усіх станів з $q > 0$. Зменшення товщини наноплівки приводить до стрімкого зростання мінімальних значень енергії дилатаційних фононів $\hbar\omega_n(0)$ і величини інтервалів між сусідніми кривими (див. рис. 2.7 і рис. 2.8).

Енергії $\hbar\omega_n(q)$ усіх станів дилатаційних фононів, обчислені при будь-

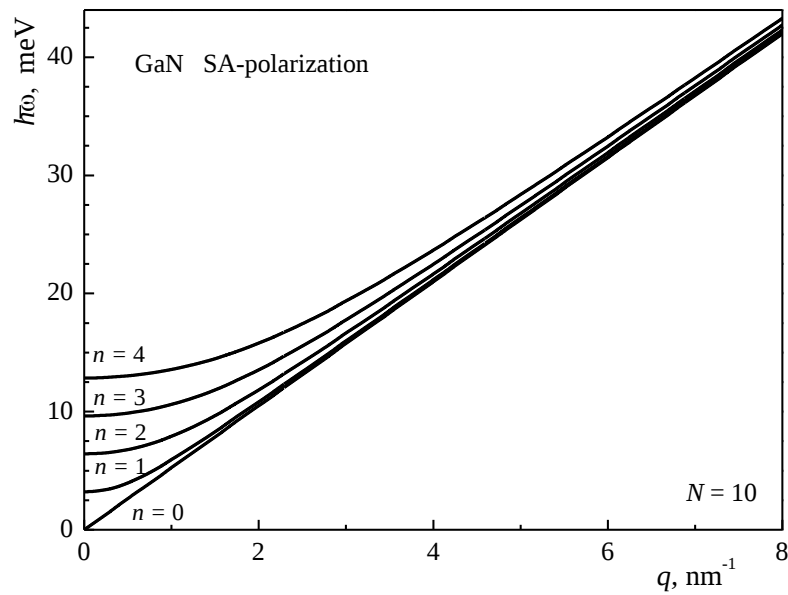


Рис. 2.7. Енергетичний спектр дилатаційних фононів у наноплівці GaN товщиною в $N = 10$ моношарів

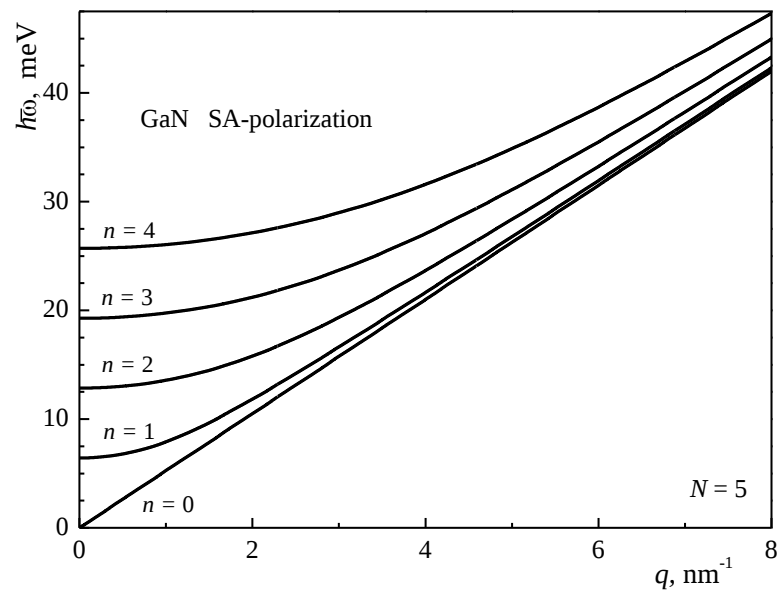


Рис. 2.8. Енергетичний спектр дилатаційних фононів у наноплівці GaN товщиною в $N = 5$ моношарів

якому фіксованому ненульовому значенні величини хвильового вектора q , стрімко спадають із збільшенням товщини наноплівки d асимптотично наближаючись до значення енергії поздовжніх акустичних фононів LA -поляризації, що поширюються вздовж осі $[100]$ у масивному кристалі (рис. 2.9).

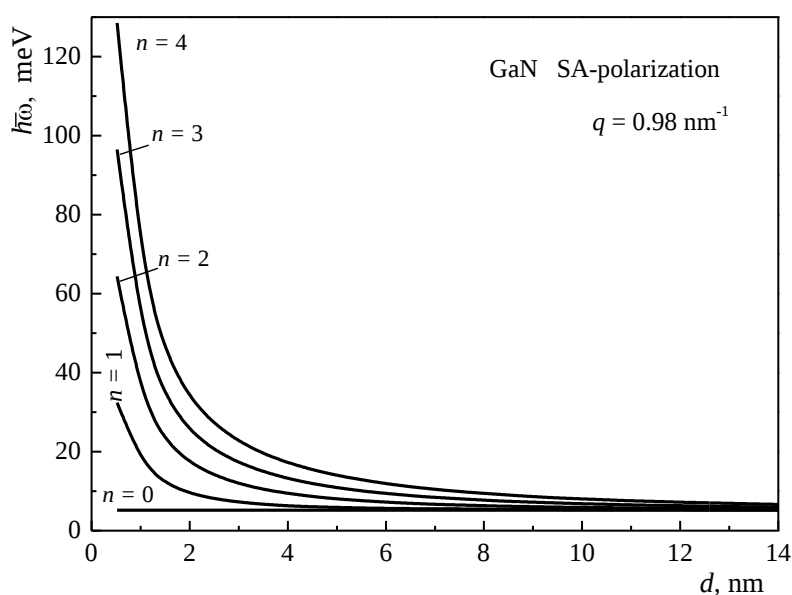


Рис. 2.9. Залежність енергії дилатаційних фононів від товщини наноплівки нітриду галію

Із збільшенням товщини наноплівки також стрімко зменшуються і відстані між сусідніми дисперсійними кривими.

Зазначимо, що отримані нами результати досить добре узгоджуються з даними авторів циклу статей [113, 121, 122], присвячених теоретичному дослідженню спектрів енергії і групових швидкостей акустичних фононів у тришарових наногетероструктурах AlN/GaN/AlN, виконаних числовими методами. Зокрема, отримані нами дисперсійні криві фононів типу коливань зсуву у наноплівці нітриду галію (рис. 2.2) практично збігаються з аналогічними, наведеними на рис. 1(a) у роботі [113].

Порядок величин і характер ходу дисперсійних залежностей фононів AS- і SA-поляризації в області малих значень величини хвильового вектора q також узгоджується з їхніми результатами, наведеними на рис. 4(d) тієї ж статті. Відмінність полягає в наступному. Отримані нами графіки залежності $\hbar\omega_n(q)$ усього спектру дилатаційних фононів і хвиль зсуву не змінюють напрямку опуклості й асимптотично наближаються з боку більших значень до графіка залежності $\hbar\omega_0(q)$, характерної для масивного кристалу GaN. У випадку

флексуральних фононів плавність ходу кривих $\hbar\omega_n(q)$ дещо порушується (див. рис. 2.5) але їх асимптотика при великих значеннях q зберігається. За даними ж авторів [113], дисперсійні криві дилатаційних і флексуральних фононів мають точки перегину, указана асимптотика у них відсутня і має місце перетин кривих $\hbar\omega_n(q)$ і $\hbar\omega_0(q)$ з переходом в область значень q , де $\hbar\omega_n(q) < \hbar\omega_0(q)$. Даних інших теоретичних чи експериментальних досліджень, які б дали змогу встановити причину вказаних розбіжностей, нами не виявлено.

2.5. Розрахунок енергетичних спектрів акустичних фононів у наноплівках нітриду алюмінію

Аналогічні дослідження дисперсійних залежностей енергії усіх фононних мод виконані нами також і для наноплівок на основі нітриду алюмінію [126, 132]. Для цього були використані наступні параметри, що визначають кристалічну будову і механічні властивості масивного нітриду алюмінію вюртцитної структури: параметри ґратки $a_0 = 3,112 \text{ \AA}$, $c_0 = 4,982 \text{ \AA}$ [133]; об'ємна густина $\rho = 3,255 \text{ г/см}^3$ і модулі пружності – $c_{11} = 369$, $c_{33} = 395$, $c_{44} = 118$, $c_{66} = 112$, $c_{13} = 120 \text{ ГПа}$ [134].

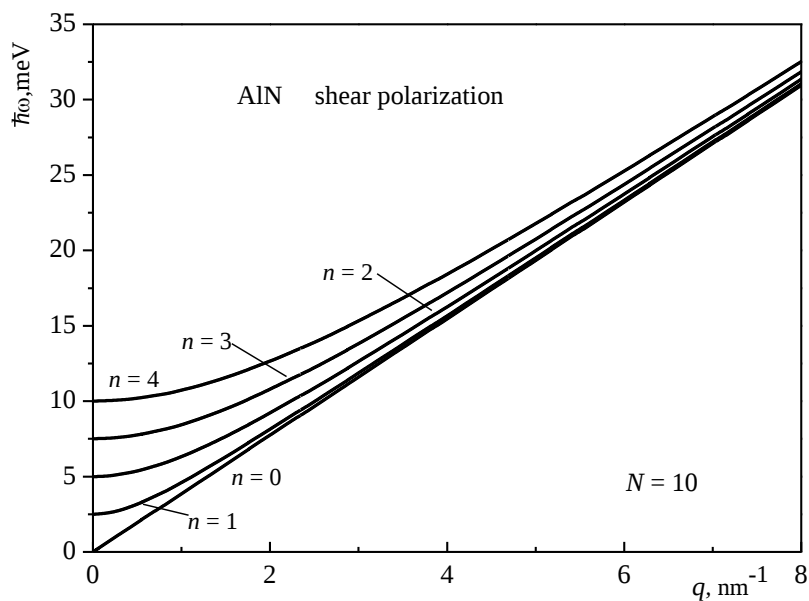


Рис. 2.10. Енергетичний спектр фононної моди коливань зсуву в наноплівці AlN товщиною в $N = 10$ моношарів (n – квантове число коливного стану)

Результати розрахунків, виконаних з використанням такого набору параметрів, свідчать про подібність характеру залежності енергії акустичних фононів, обмежених у наноплівках AlN.

На рисунках 2.10 і 2.11 показані дисперсійні криві перших чотирьох

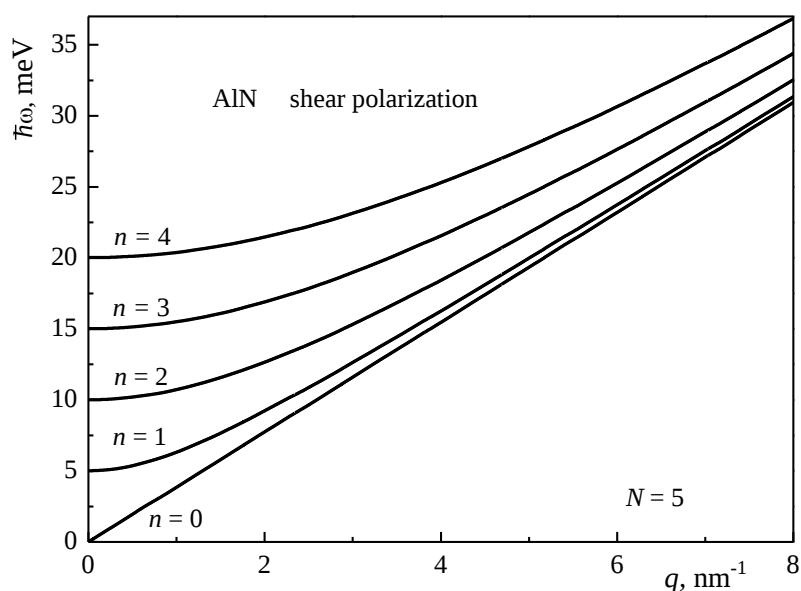


Рис. 2.11. Енергетичний спектр фононної моди коливань зсуву в наноплівці AlN товщиною в $N = 5$ моношарів

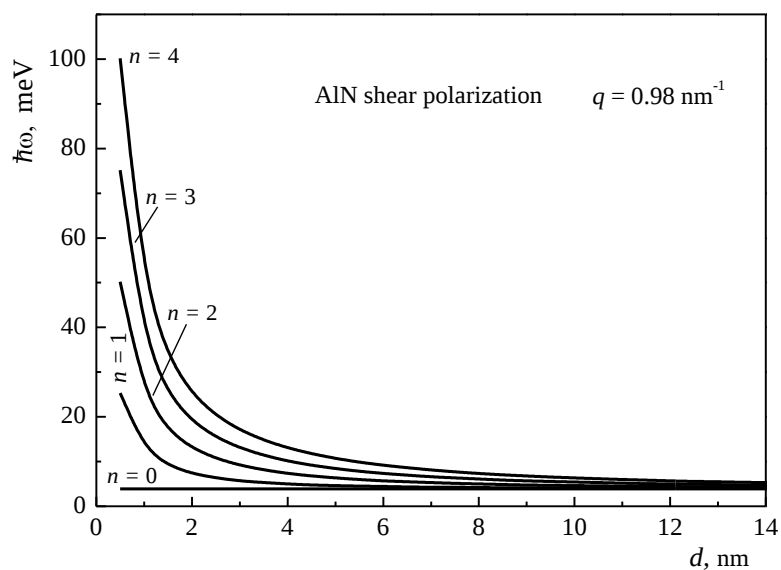


Рис. 2.12. Залежність енергії станів фононної моди коливань зсуву від товщини наноплівки нітриду алюмінію

коливних станів ($n = 1, 2, \dots, 4$) акустичних фононів типу хвиль зсуву в наноплівках AlN товщиною у 10 і 5 моношарів.

Залежність енергії фононів цієї гілки спектра від товщини наноплівки при фіксованому значенні $q = 0,98 \text{ nm}^{-1}$ ілюструє рис. 2.12. Порівняння його з аналогічною залежністю для фононів цієї поляризації у наноплівках GaN (див. рис. 2.4) показує, що в ультратонких наноплівках AlN відстані між дисперсійними кривими значно більші, ніж у наноплівках GaN; більшою є також і швидкість зміни енергії станів із збільшенням їх товщини.

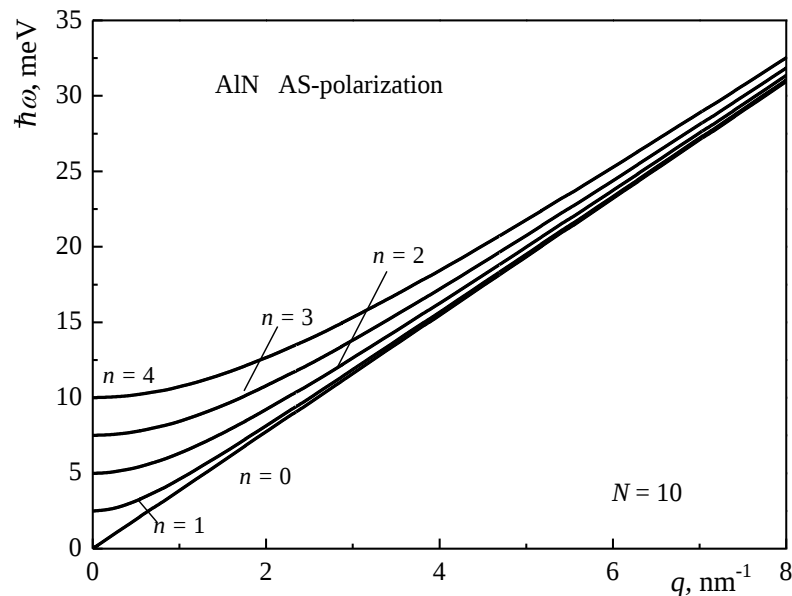


Рис. 2.13. Енергетичний спектр флексуральних фононів у наноплівці AlN товщиною в $N = 10$ моношарів

Рисунки 2.13–2.15 ілюструють закономірності трансформації спектрів енергії флексуральних і дилатаційних фононів у наноплівках нітриду алюмінію при зміні їх товщини. У цілому вони аналогічні тим, що встановлені при їх дослідженні у наноплівках нітриду галію – зменшення товщини наноплівки приводить до суттєвого зростання енергії та збільшення відстаней між сусідніми дисперсійними кривими.

Порівняння з результатами розрахунків, наведених у роботах [113, 121, 122], свідчить, що порядок величин і характер ходу дисперсійних залежностей

фононів AS- і SA-поляризації у наноплівках нітриду алюмінію, як і у випадку наноплівок нітриду галію, в області малих значень величини хвильового векто-

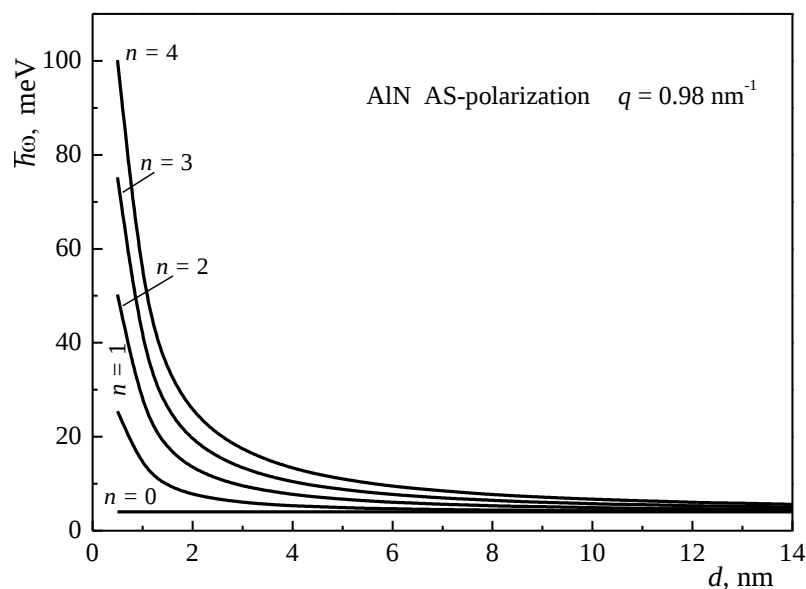


Рис. 2.14. Залежність енергії флексуральних фононів від товщини наноплівки AlN

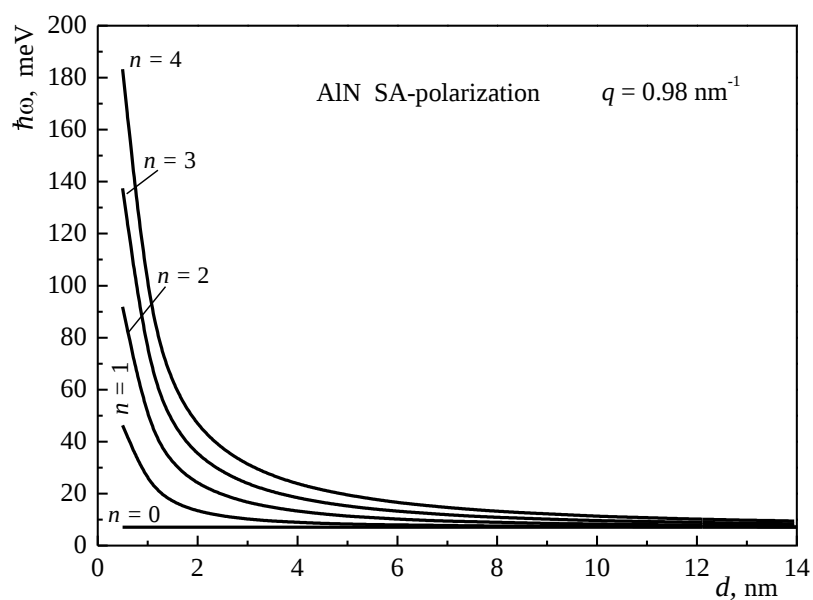


Рис. 2.15. Залежність енергії дилатаційних фононів від товщини наноплівки AlN

ра q узгоджується з їхніми результатами, наведеними на рис. 4(a) статті [113].

Проте, при збільшенні величини хвильового вектора, починаючи з деякого значення (залежного типу фонона і від квантового числа n) мають місце відмінності, обговорені у п. 2.4, між нашими і їхніми результатами розрахунку спектрів флексуральних і дилатаційних фононів. Дисперсійні залежності фононної моди коливань зсуву в наноплівках AlN в указаних статтях не наведені.

2.6. Розрахунок енергетичних спектрів акустичних фононів у наноплівках діюдиду свинцю

З огляду на указані у попередньому розділі повідомлення про перспективність 2D-наноструктур на основі діюдиду свинцю для створення на його основі термоелектричних пристроїв, нами також були досліджені спектральні залежності енергетичних спектрів акустичних фононів у таких матеріалах. Зокрема, у роботі [135] описаним вище методом і з використанням відомих параметрів масивного шаруватого напівпровідникового кристалу

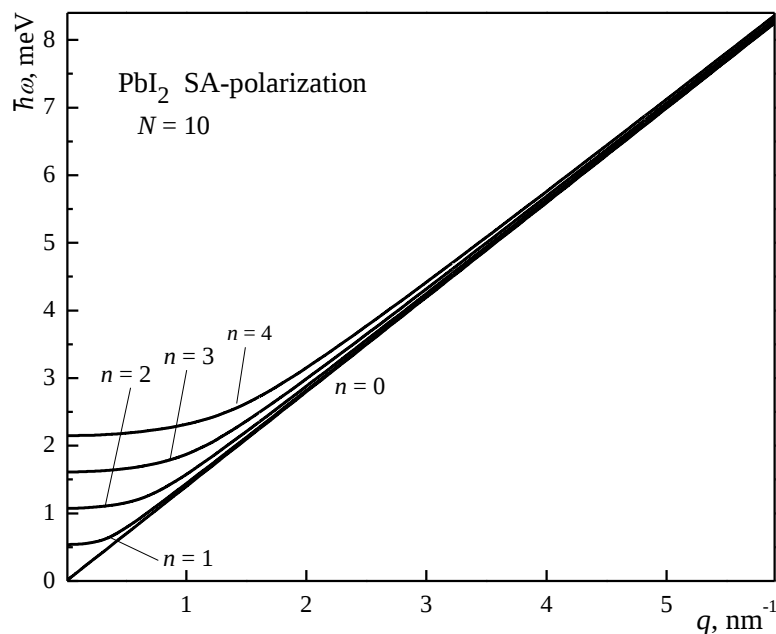


Рис. 2.16. Енергетичний спектр дилатаційних фононів у наноплівці товщиною в $N = 10$ шарових пакетів PbI_2

2H-політипу, таких як: сталі ґратки $a_0 = 4,5 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,98 \text{ \AA}$, об'ємна густина $\rho = 6,16 \text{ г/см}^3$ [136]; модулі пружності $c_{11} = 27,7$, $c_{33} = 20,2$, $c_{44} = 6,2$, $c_{66} = 3$,

$c_{13} = 11,3$ ГПа [137, 138].

Використовуючи отримані нами формули (2.12), (2.30) і (2.33), були розраховані спектральні залежності енергії кожної з мод акустичних фононів у наноплівках дийодиду свинцю різної товщини. Зокрема, результати розрахунків, виконаних на прикладі дилатаційних фононів у наноплівках товщиною в 10 і 5 шарових пакетів PbI_2 , наведені на рис. 2.16, 2.17.

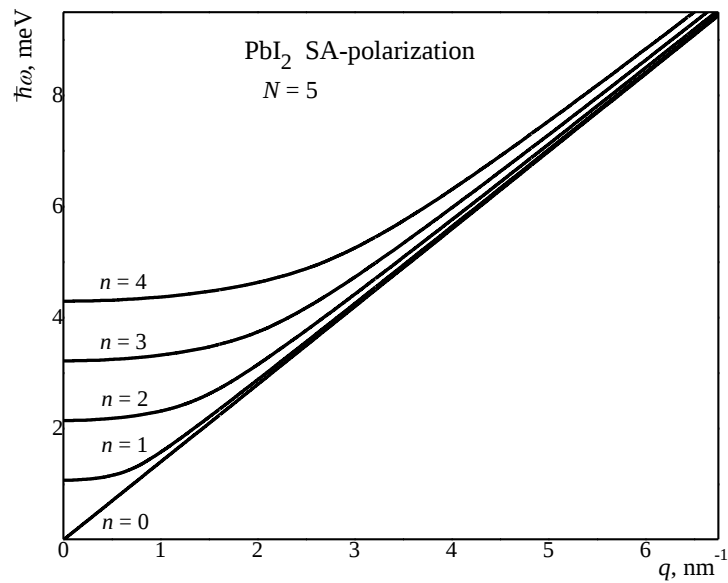


Рис. 2.17. Енергетичний спектр дилатаційних фононів у наноплівці товщиною в $N = 5$ шарових пакетів PbI_2

Видно, що енергетичний спектр дилатаційних фононів у наноплівках PbI_2 суттєво вужчий, ніж у наноплівках GaN і AlN . Відстань між сусідніми дисперсійними кривими цих фононів у наноплівках дийодиду свинцю майже вчетверо менша, ніж у подібних наноплівках III-нітридів, що означає більшу чутливість їхньої фононної системи до змін температури. Подібно до спектрів дилатаційних фононів у наноплівках нітридів галію і алюмінію, дисперсійні криві усіх станів у короткохвильовому діапазоні при збільшенні величини хвильового вектора q сходяться до графіка залежності енергії $\hbar\omega_0(q)$ поздовжніх фононів у масивному кристалі. Аналогічною виявляється і залежність енергії дилатаційних фононів у наноплівках типу PbI_2 , AlN і GaN від їх товщини d – при

достатньо великих значеннях цієї величини дисперсійні криві усіх станів дилатаційних фононів асимптотично наближаються до графіка залежності $\hbar\omega_0(d)$ поздовжніх акустичних фононів LA -поляризації, що поширюються вздовж осі

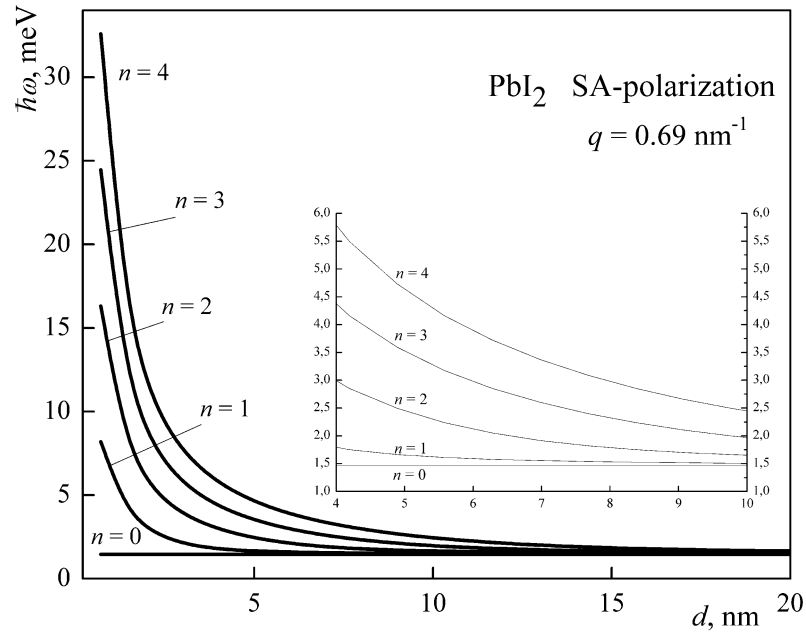


Рис. 2.18. Залежність енергії дилатаційних фононів від товщини наноплівки PbI_2

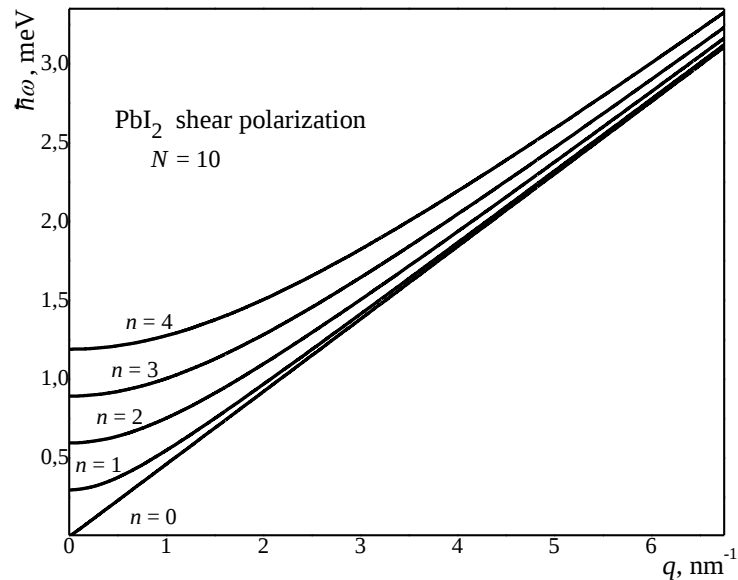


Рис. 2.19. Енергетичний спектр фононів поляризації хвиль зсуву у наноплівці товщиною в $N = 10$ шарових пакетів PbI_2 [100] у масивному кристалі $2H-PbI_2$. Відмінність полягає у тому, що швидкість

зменшення енергії дилатаційних фононів при збільшенні товщини наноплівки PbI_2 значно менша, ніж у наноплівках типу AlN і GaN (рис. 2.18).

Аналогічні результати отримані також і для інших мод акустичних фононів, обмежених у наноплівках дийодиду свинцю. Так, на рис. 2.19 подано графіки дисперсійної залежності енергії перших чотирьох станів фононної гілки хвиль зсуву в наноплівці товщиною 7 нм (10 шарових пакетів PbI_2). Їх порівняння з рис. 2.16 свідчить, що квазіоптичні дисперсійні криві фононів цієї поляризації починаються при значно (майже вдвічі) нижчих, ніж у дилатаційних фононів, значеннях енергії $\hbar\omega_n(0)$. Нижчою є і швидкість зростання енергії $\hbar\omega_n(q)$ при збільшенні величини хвильового вектора q , а тому вузькими виявляються відповідні зони дозволених значень енергії.

Характер залежності енергії фононів цієї поляризації від товщини наноплівки, наведений на рис. 2.20, свідчить про її подібність до таких залежностей

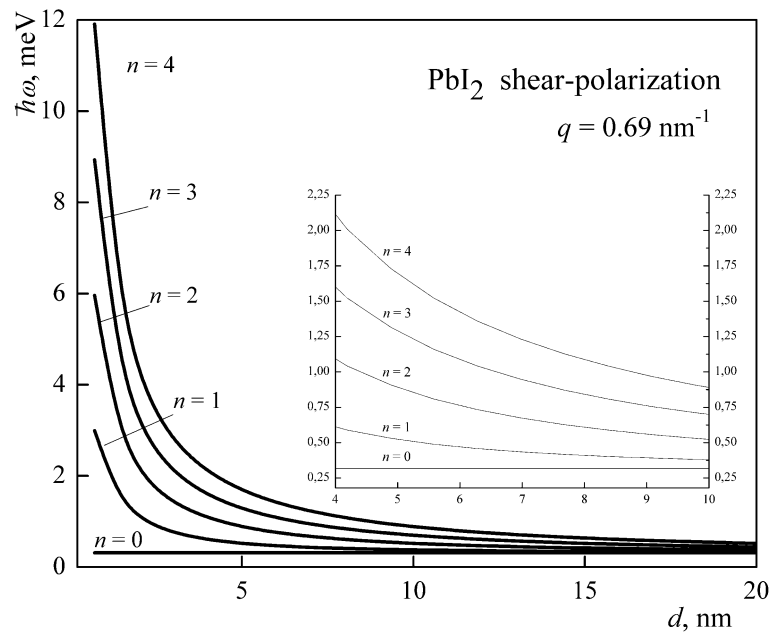


Рис. 2.20. Залежність енергії фононів гілки хвиль зсуву від товщини наноплівки PbI_2 тей в інших, досліджуваних тут наноплівках — збільшення товщини викликає стрімке спадання енергії станів $\hbar\omega_n$ цієї поляризації, а при достатньо великих її значеннях усі дисперсійні криві наближаються до графіка залежності $\hbar\omega_0(d)$ поперечних TA_2 -фононів поляризованих у базисній площині (001), що

поширюються вздовж осі [100] у масивному кристалі $2H\text{-PbI}_2$.

Аналіз наведених на рис. 2.20 залежностей $\hbar\omega_n(d)$ показує, що подібно до дилатаційних фононів, швидкість зменшення енергії фононних станів гілки хвиль зсуву у наноплівках дийодиду свинцю при збільшенні її товщини значно менша, ніж у наноплівках GaN і AlN.

Результати розрахунків спектральних залежностей енергії флексуральних фононів у наноплівках дийодиду свинцю, а також впливу на них просторових обмежень представлені на рис. 2.21, 2.22.

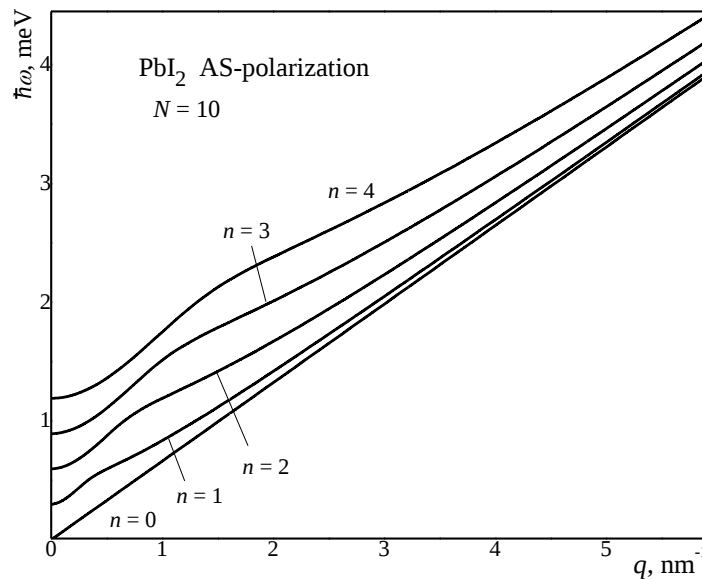


Рис. 2.21. Енергетичний спектр флексуральних фононів у наноплівці товщиною в $N = 10$ шарових пакетів PbI_2

Дисперсійні залежності енергій $\hbar\omega_n(q)$ станів флексуральної гілки фононного спектра у наноплівках дийодиду свинцю (рис. 2.21) подібні до таких, отриманих на прикладах наноплівок нітридів галію (рис. 2.5) і алюмінію (рис. 2.13). Зокрема, так само має місце зміна напрямку опуклості графіків залежності $\hbar\omega_n(q)$, а при зростанні величини q — зменшення відстаней між сусідніми дисперсійними кривими та їх наближення до графіка залежності $\hbar\omega_n(q)$ у масивному кристалі $2H\text{-PbI}_2$. Відмінності полягають у значно меншій

ширині зон дозволених енергій, порівняно з аналогічними у GaN і AlN.

Залежність енергії флексуральних фононів від товщини наноплівки дийодиду свинцю показана на рис. 2.22.

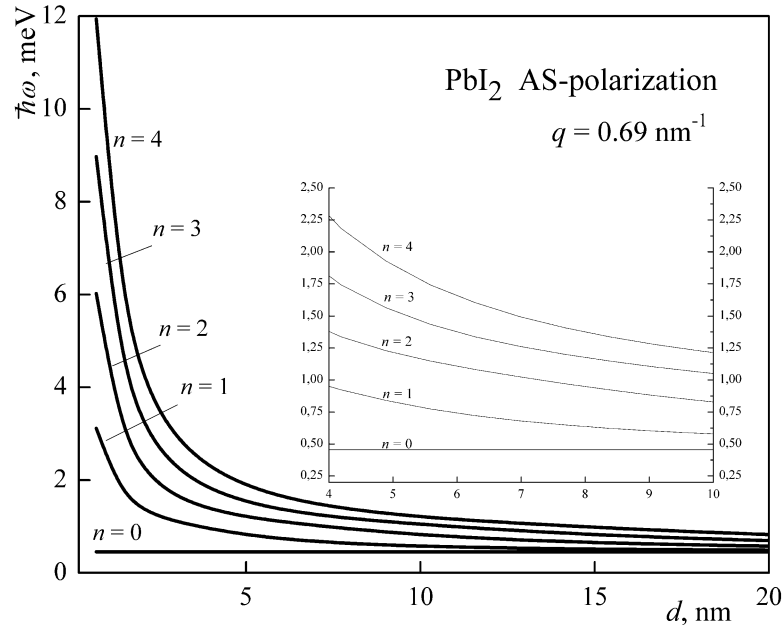


Рис. 2.22. Залежність енергії флексуральних фононів від товщини наноплівки PbI₂

Видно, що вона подібна до залежності енергії фононів цієї поляризації у наноплівках GaN і AlN, а саме – із збільшенням товщини наноплівки відбувається стрімке зменшення енергії $\hbar\omega_n$ флексуральних фононів, так що при достатньо великих її значеннях усі дисперсійні криві асимптотично наближаються до графіка залежності $\hbar\omega_0(d)$ поперечних TA_1 -фононів поляризованих вздовж осі C_4 , перпендикулярній до базисної площини (001), які поширюються в цій площині вздовж осі [100] у масивному кристалі 2H-PbI₂.

Порівняння наведених вище результатів дає підставу стверджувати, що в усіх розглянутих тут наноплівках однакової товщини найменшу енергію при однакових наборах (n,q) мають стани фононів гілки хвиль зсуву, а найбільшу – дилатаційні. За умови однакової товщини ширина зони дозволених значень енергії усіх типів фононів найвужча у наноплівках дийодиду свинцю, а найширша – нітриду алюмінію.

Наведений тут аналіз отриманих результатів показує, що енергія

складових спектру усіх мод акустичних фононів у наноплівках зростає при збільшенні коливного квантового числа n , проте швидкість такого зростання різна. Вона залежить від типу фононів (поляризації), їхнього стану (значень n і q) та ступеню просторового обмеження – товщини наноплівки. Це означає, що групові швидкості фононів у наноплівці даного матеріалу також визначаються набором перелічених тут факторів. Методика і результати їх розрахунку наведені нижче.

2.7. Спектри групових швидкостей акустичних фононів у наноплівках гексагональної симетрії

Отримані нами у роботі [128] функціональні залежності частоти від хвильового вектора дають змогу встановити дисперсійні та розмірні залежності групових швидкостей v акустичних фононів у наноплівці. Диференціюванням функції (2.12) встановлено аналітичний вигляд дисперсійної залежності групових швидкостей фононів хвиль зсуву

$$v_n^{sh}(q) = \frac{c_{66}q}{\sqrt{\rho(c_{66}q^2 + (\frac{n\pi}{d})^2 c_{44})}} \quad (n = 1, 2, \dots). \quad (2.36)$$

Отримана диференціюванням функції (2.13) формула

$$v_0^{sh} = \sqrt{\frac{c_{66}}{\rho}} \equiv v_{TA_2} \quad (2.37)$$

визначає швидкість поперечних акустичних фононів TA_2 -поляризації у тривимірному кристалі гексагональної сингонії.

Аналогічно диференціюванням функції (2.30) знайдено аналітичний вираз, що описує дисперсійні залежності групових швидкостей флексуральних фононів

$$v_n^{AS}(q) = \{[(c_{11} + c_{44})\sqrt{F_{2n}(q)} - (\frac{n\pi}{d})^2 [2(c_{13} + c_{44})^2 - (c_{11} - c_{44})(c_{33} - c_{44})]]q - (c_{11} - c_{44})^2 q^3\} [2\rho F_{2n}(q)(F_{1q}(q) - \sqrt{F_{2n}(q)})]^{-1/2} \quad (n = 1, 2, \dots), \quad (2.38)$$

а з (2.29) – формулу для обчислення швидкості поперечних фононів TA_1 -поляризації у тривимірному кристалі гексагональної сингонії

$$v_0^{AS} = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} \equiv v_{TA_1}. \quad (2.39)$$

Нарешті, взявши похідну від функції (2.33), знаходимо аналітичний вираз, що описує дисперсійні залежності групових швидкостей дилатаційних фононів

$$v_n^{SA}(q) = \{[(c_{11} + c_{44})\sqrt{F_{2n}(q)} + (\frac{n\pi}{d})^2[2(c_{13} + c_{44})^2 - (c_{11} - c_{44})(c_{33} - c_{44})]]q + (c_{11} - c_{44})^2 q^3\} [2\rho F_{2n}(q)(F_{1q}(q) + \sqrt{F_{2n}(q)})]^{-1/2} \quad (n = 1, 2, \dots), \quad (2.40)$$

а з (2.34) – формулу для обчислення швидкості поздовжніх LA -фононів у тривимірному кристалі гексагональної сингонії

$$v_0^{SA} = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}} \equiv v_{LA}. \quad (2.41)$$

Застосовуючи отримані вирази для швидкостей і відповідні параметри, необхідні для їх обчислення, нами побудовані графіки дисперсійних залежностей групових швидкостей фононів кожної з мод у наноплівках досліджуваних тут кристалів. Зокрема, на рис. 2.23–2.25 показані результати розрахунку спектра групових швидкостей, виконані на прикладі наноплівки нітриду галію товщиною у 10 моношарів. Розрахунок залежностей $v_n(q)$ показав, що на відміну від масивного кристала, де групові швидкості LA -, TA_1 -, і TA_2 -мод акустичних фононів – сталі величини:

$$v_{LA} \equiv v_0^{SA} = \sqrt{c_{11}/\rho} = 7963 \text{ м/с}, \quad v_{TA_1} \equiv v_0^{AS} = \sqrt{c_{44}/\rho} = 4132 \text{ м/с}$$

та

$$v_{TA_2} \equiv v_0^{sh} = \sqrt{c_{66}/\rho} = 4472 \text{ м/с},$$

у наноплівці має місце дисперсія їх величин.

При цьому величини групових швидкостей фононів типу коливань зсуву (рис. 2.23) та дилатаційних (рис. 2.24) менші ніж відповідні їхні значення в

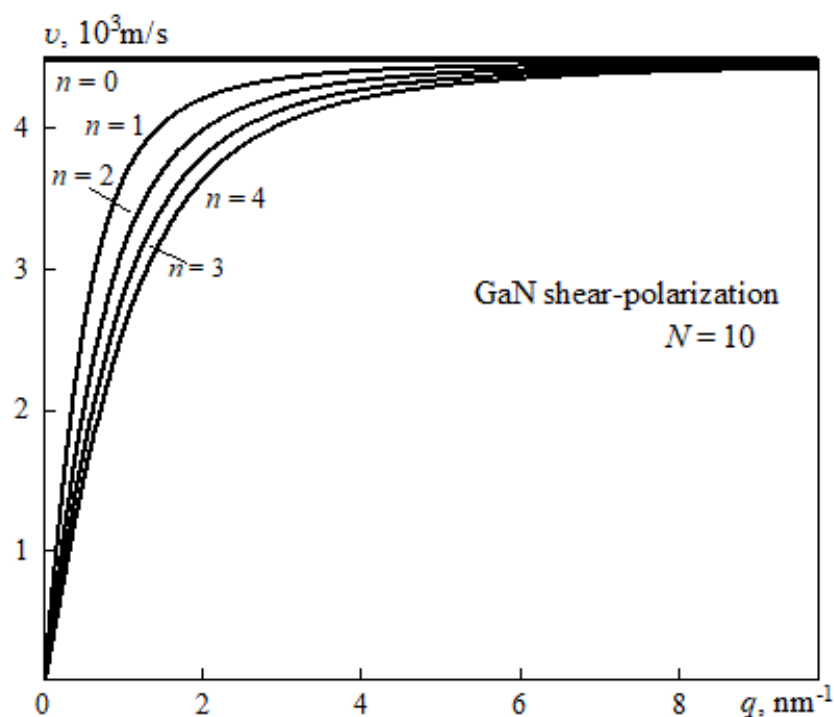


Рис. 2.23. Спектр групових швидкостей фононої моди коливань зсуву в наноплівці товщиною в $N = 10$ моношарів GaN

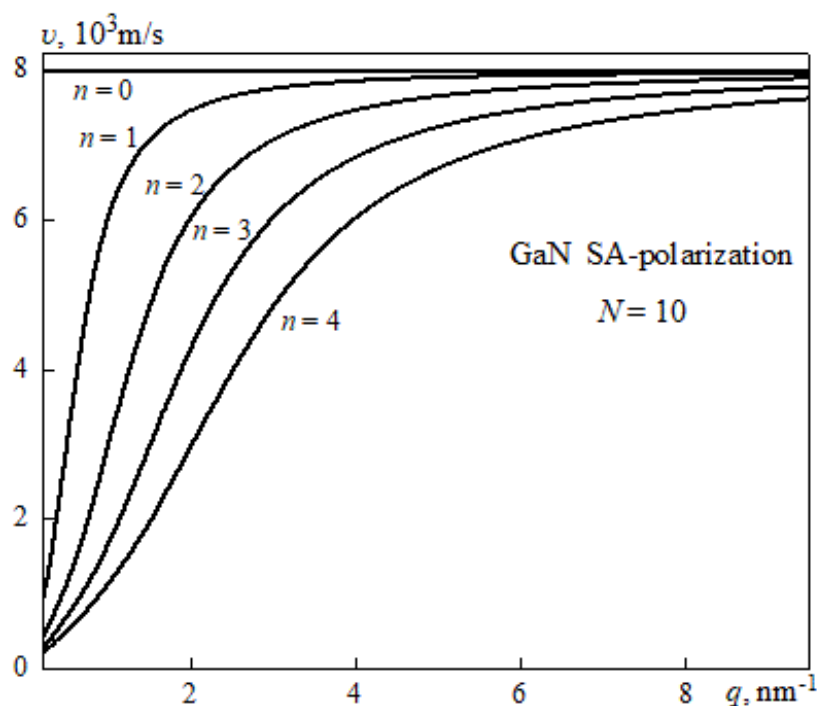


Рис. 2.24. Спектр групових швидкостей дилатаційних фононів у наноплівці товщиною в $N = 10$ моношарів GaN

масивному кристалі. Відмінність між $v_n(q)$ та v_0 тим більша, чим більше

квантове число коливного стану n і менша величина хвильового вектора $\vec{q}$.

Дисперсійна залежність групових швидкостей фононів цих типів поляризації монотонно зростаюча; при збільшенні q їх величини асимптотично наближаються знизу до їхніх значень, характерних для масивного кристалу GaN – v_{TA_2} та v_{LA} відповідно.

На відміну від попередніх прикладів, дисперсійна залежність групових швидкостей флексуральних фононів – немонотонна (рис. 2.25). У околі точки $q = 0$ збільшення модуля хвильового вектора приводить до стрімкого зростання групових швидкостей від нескінченно малих до максимальних значень, що перевищують швидкість поперечних TA_1 -фононів у масивному кристалі.

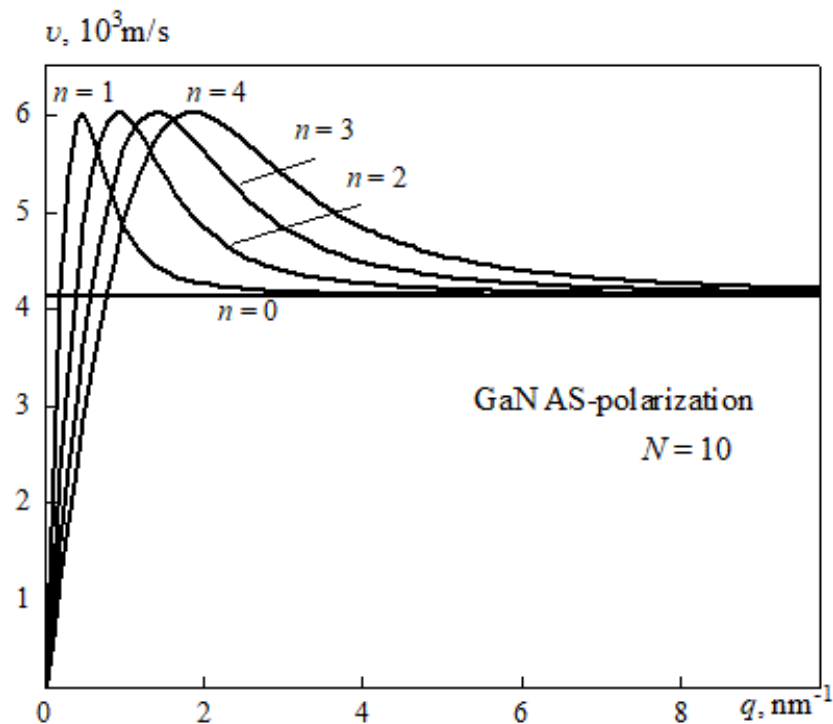


Рис. 2.25. Спектр групових швидкостей флексуральних фононів у наноплівці товщиною в $N = 10$ моношарів GaN

Положення точок максимуму і стрімкість подальшого спадання швидкості фононів цього типу залежать від квантового числа стану n . З подальшим переміщенням у короткохвильовий діапазон частот вони, подібно до випадків, показаних на рисунках 2.23, 2.24, асимптотично наближаються до значення v_{TA_1} , тільки зверху. Причиною такої немонотонності є відмічені вище

особливості дисперсійних кривих флексуральних фононів, а саме – наявність у них точок перегину.

Характер трансформації спектрів групових швидкостей акустичних фононів внаслідок зміни товщини наноплівки ілюструють результати наших розрахунків, представлені у вигляді графіків спектральних залежностей, поданих на рисунках 2.26–2.28.

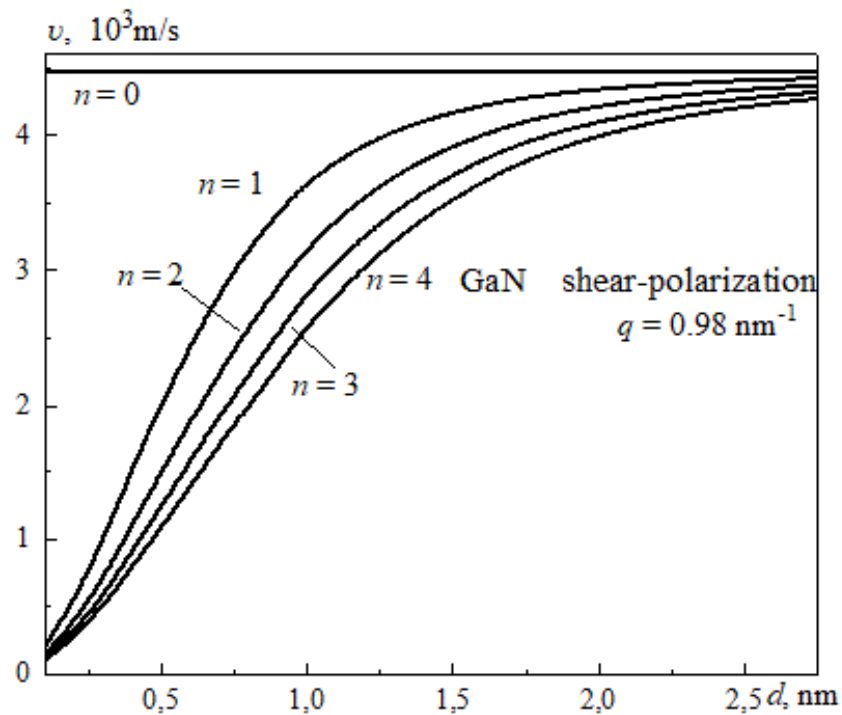


Рис. 2.26. Залежність групових швидкостей хвиль зсуву від товщини наноплівки GaN

Зазначимо, що встановлений нами характер дисперсійних залежностей групових швидкостей в цілому узгоджується з результатами числових розрахунків, опублікованих у статті [113]. Зокрема, практично однаковими є результати наших розрахунків з наведеними у ній на Рис. 2(a), отриманих для фононної гілки коливань згину в наноплівці GaN товщиною в 6 нм. Проте, у наведені там само на Рис. 5(d) дисперсійні залежності групових швидкостей фононів SA-поляризації, на відміну від наших результатів, немонотонні. Вони нагадують результати наших розрахунків дисперсійних залежностей фононів AS-поляризації (див. рис. 2.25), тільки у процесі переміщення в короткохвильовий діапазон зображені ними дисперсійні криві асимптотично наближаються до значення v_{LA} знизу. Інформація щодо дисперсійної залежності

групових швидкостей флексуральних фононів в указаній роботі відсутня. Не знайдено її нами і в інших публікаціях.

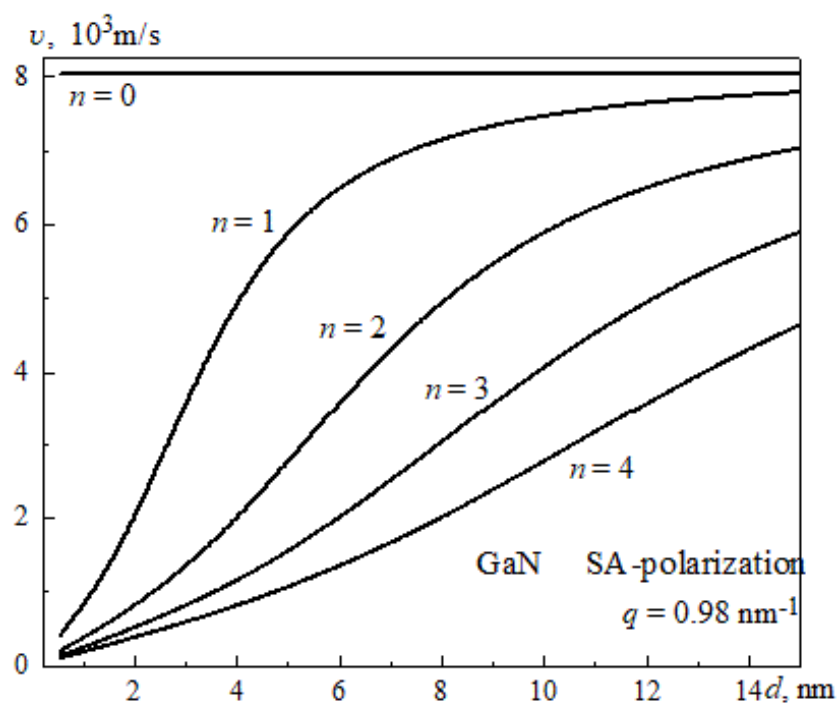


Рис. 2.27. Залежність групових швидкостей дилатаційних фононів від товщини наноплівки GaN

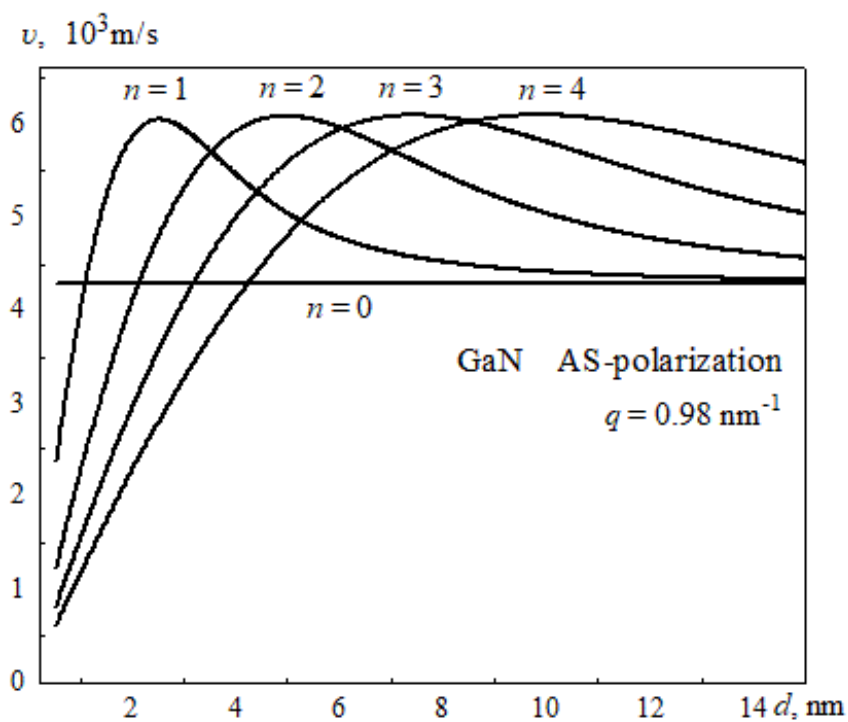


Рис. 2.28. Залежність групових швидкостей флексуральних фононів від товщини наноплівки GaN

З огляду на адекватність пропонованої нами методики дослідження спектрів частот і групових швидкостей та зазначену вище перспективність використання наноструктур на основі дийодиду свинцю для термоелектричних перетворювачів, нами у роботі [129] були здійснені аналогічні розрахунки спектрів групових швидкостей акустичних фононів у наноплівках PbI_2 різної товщини. Як і наведені вище дослідження енергетичних спектрів, розрахунки спектрів групових швидкостей у наноплівках дийодиду свинцю виконувалися вперше.

Отримані нами дисперсійні залежності групових швидкостей акустичних фононів типу хвиль зсуву наведені на рис. 2.29-2.31, з яких видно, що на відміну від масивного кристала $2H\text{-PbI}_2$, групові швидкості LA -, TA_1 - і TA_2 -мод акустичних фононів у якому є сталими величинами:

$$v_{LA} \equiv v_0^{SA} = \sqrt{c_{11} / \rho} = 2121 \text{ м/с}, \quad v_{TA_1} \equiv v_0^{AS} = \sqrt{c_{44} / \rho} = 1003 \text{ м/с}$$

та

$$v_{TA_2} \equiv v_0^{sh} = \sqrt{c_{66} / \rho} = 698 \text{ м/с},$$

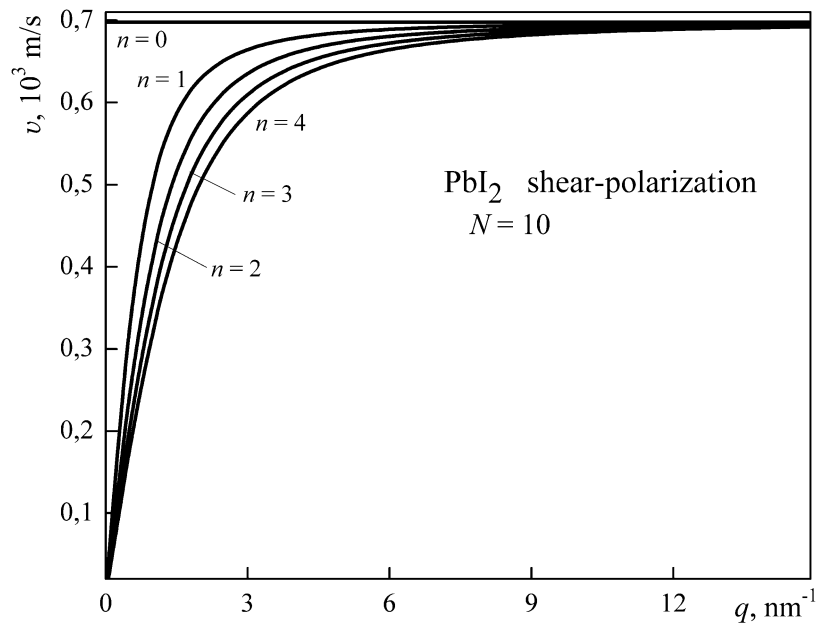


Рис. 2.29. Спектр групових швидкостей фононної моди коливань зсуву в наноплівці товщиною в $N = 10$ шарових пакетів PbI_2

у наноплівці їх значення квантуються і стають залежними від q . При цьому швидкості поширення хвиль згину (рис. 2.29) та дилатаційних фононів

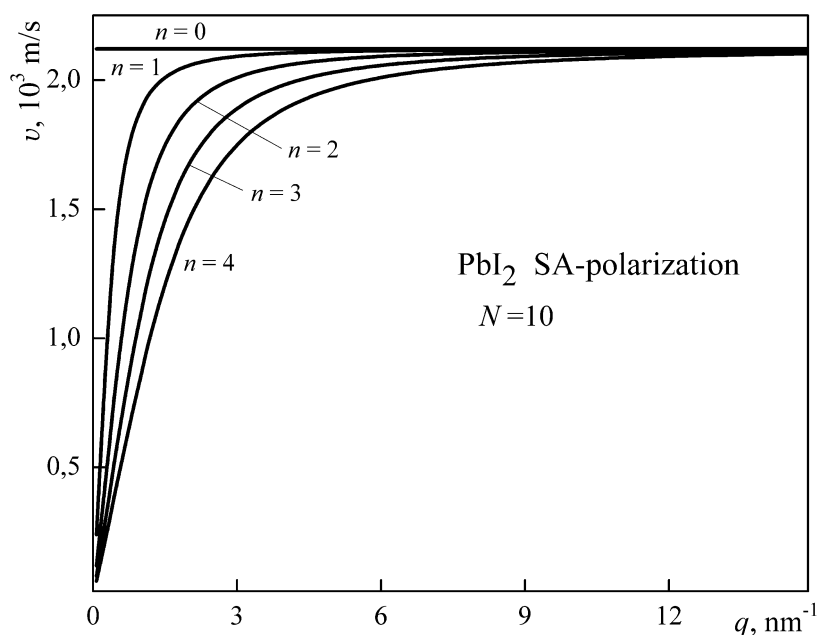


Рис. 2.30. Спектр групових швидкостей дилатаційних фононів у наноплівці товщиною в $N = 10$ шарових пакетів PbI_2

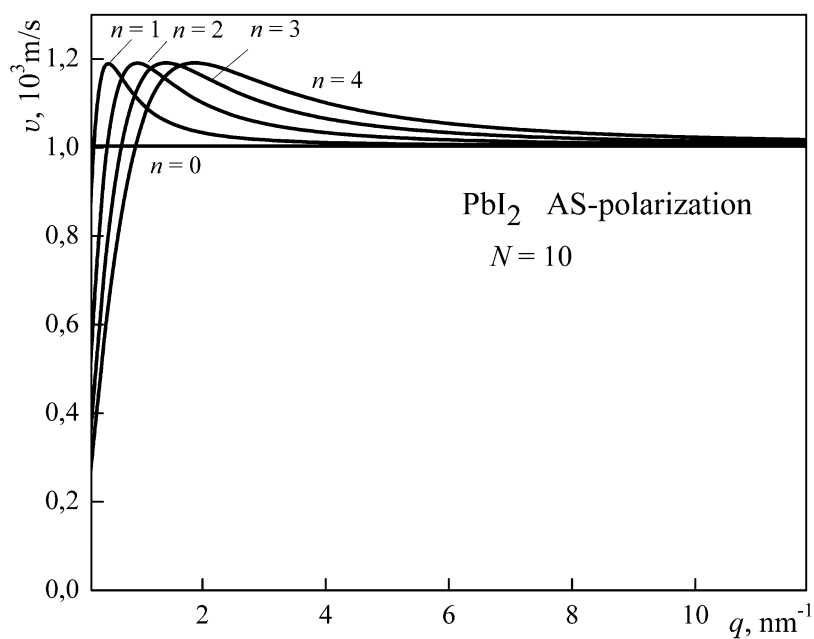


Рис. 2.31. Спектр групових швидкостей флексуральних фононів у наноплівці товщиною в $N = 10$ шарових пакетів PbI_2

(рис. 2.30) менші ніж відповідні їх значення в масивному кристалі.

Відмінність між $v_n(q)$ та v_0 тим більша, чим менша величина хвильового вектора q і чим більше квантове число n . Залежності $v_n(q)$ монотонно зростаючі; при збільшенні q їх величини асимптотично наближаються знизу до значень, відповідно, v_{TA_2} та v_{LA} .

Дисперсійна залежність групових швидкостей флексуральних фононів, як і у наноплівках GaN, нелінійна (рис. 2.31). У області малих значень довжини хвильового вектора q його збільшення приводить до стрімкого зростання швидкостей від нескінченно малих при $q = 0$ до максимальних значень, які перевищують швидкість поперечних TA_1 -фононів у масивному кристалі 2H-PbI₂. Як і у випадку GaN, подальше збільшення величини q супроводжується зменшенням групових швидкостей та їх асимптотичним наближенням зверху до значення v_{TA_1} . Положення максимумів і швидкість спадання величини v_n у різних кривих залежності $v_n(q)$ різне.

Рисунки 2.32–2.34 ілюструють характер зміни спектральних залежностей групових швидкостей при зміні товщини наноплівки. Подібно до аналогічних

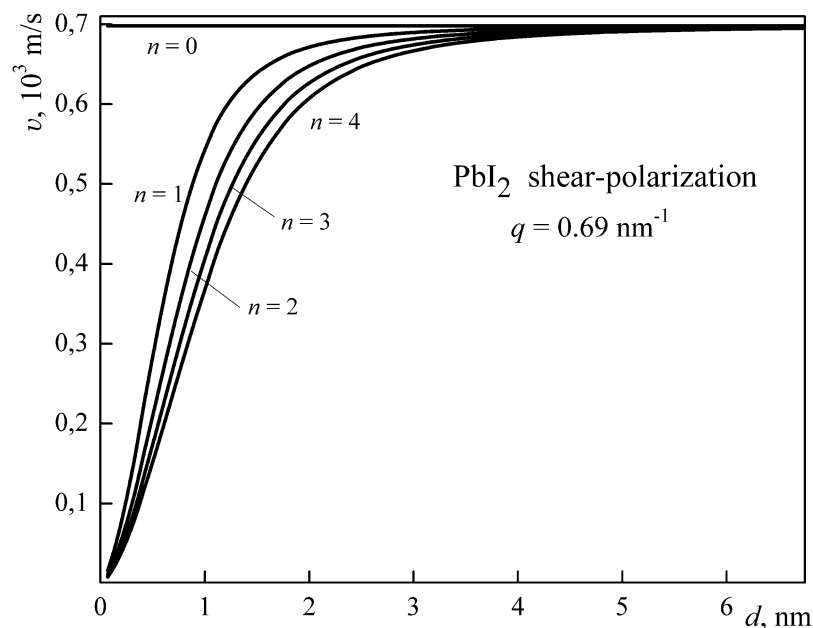


Рис. 2.32. Залежність групових швидкостей хвиль зсуву від товщини наноплівки PbI₂

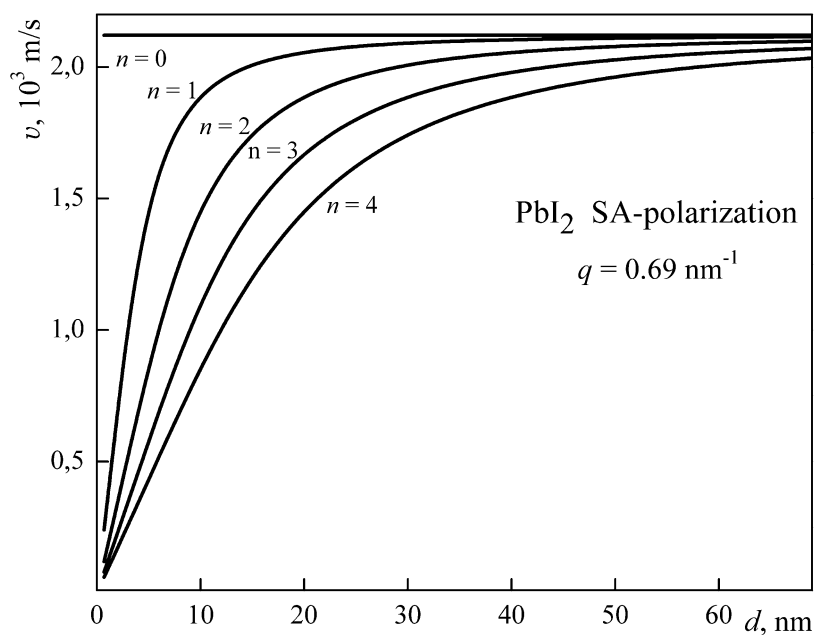


Рис. 2.33. Залежність групових швидкостей дилатаційних фононів від товщини наноплівки PbI_2

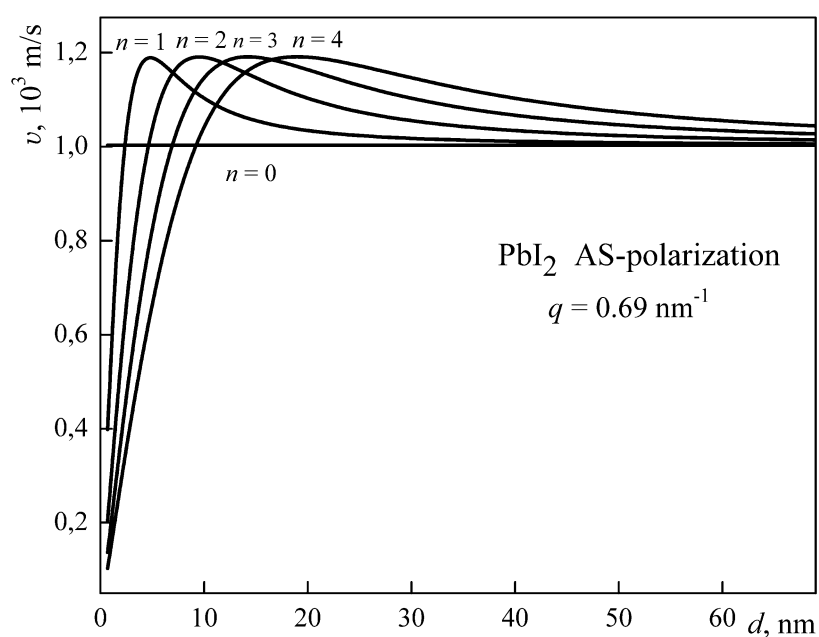


Рис. 2.34. Залежність групових швидкостей флексуральних фононів від товщини наноплівки PbI_2

трансформацій у наноплівках нітриду галію, відмінності між значеннями групових швидкостей різних квантових станів кожної з гілок спектра акустичних фононів, а також між ними і величинами відповідних швидкостей у масивному

кристалі $2H\text{-PbI}_2$ залежать від товщини наноплівки. Найвиразнішою вона є у надтонких плівках товщиною в декілька шарових пакетів PbI_2 . Збільшення товщини наноплівки приводить до зменшення цієї відмінності – стрімкого у випадку моди коливань згину (рис. 2.32), повільнішого у флексуральних (рис. 2.34) та найповільнішого – у дилатаційних фононів (рис. 2.33).

Аналіз результатів розрахунку спектрів групових швидкостей у розглянутих тут наноплівках дає підстави стверджувати, що:

- із збільшенням коливного квантового числа n швидкість дилатаційних фононів і хвиль зсуву зменшується; у флексуральних фононів ця залежність складніша – у короткохвильовому діапазоні вона подібна до вказаної, а у довгохвильовому – навпаки, збільшується;
- за умови однакової товщини наноплівок: *a)* найменшу швидкість при однакових наборах (n, q) мають стани фононів гілки хвиль зсуву, а найбільшу – дилатаційних; *b)* при однакових наборах (n, q) найменшими швидкостями серед кожного з типів фононів володіють наноплівки PbI_2 , а найбільшими – AlN ; *c)* ширина інтервалів дозволених значень швидкостей фононів усіх типів виявляється найвужчою у наноплівок діюдиду свинцю, а найширшою – нітриду алюмінію.

Висновки до розділу 2

Підсумовуючи, можна констатувати наступне.

1. У всіх представлених у цьому розділі моделях наноплівок хід спектральних залежностей енергій акустичних фононів, побудованих на результатах обчислень за пропонованою нами методикою, не суперечить загальноприйнятим уявленням, а у випадку наноплівок нітридів галію і алюмінію – частково узгоджується з результатами незалежних розрахунків числовими методами, виконаних авторами [113, 121, 122]. Дані для порівняння розрахунків енергетичних спектрів акустичних фононів у наноплівках діюдиду свинцю різної товщини на даний час відсутні у науковій літературі.

2. Енергетичні спектри усіх типів акустичних фононів, обмежених у

наноплівках гексагональної симетрії – дилатаційних (хвилі стиску-розтягу, SA-поляризація), флексуральних (хвилі згину, AS-поляризація) та хвиль зсуву (shear-поляризація), мають характер квазіоптичних, їх частоти набувають ненульових значень при нульовій величині хвильового вектора q . Дисперсійні криві у довгохвильовому діапазоні ($q \rightarrow 0$) мають форму параболи гілками вгору, у діапазоні коротких хвиль – набувають вигляду прямих ліній, паралельних до графіка залежності частоти відповідного (LA , TA_1 чи TA_2) фонона у масивному кристалі, асимптотично наближаючись до нього при збільшенні товщини плівки. У випадку флексуральних фононів в усіх досліджуваних моделях наноплівок гексагональної симетрії (структура вюртциту) – нітридів галію і алюмінію, а також дийодиду свинцю при віддаленні від довгохвильового діапазону можлива зміна напрямку вгнутості дисперсійних кривих. Положення точок перегину і ступінь деформованості параболи залежить від квантового числа відповідного стану фонона (зростає при його збільшенні) і визначається пружними властивостями матеріалу наноплівки (набором модулів пружності).

3. Уперше розраховані енергетичні спектри акустичних фононів у наноплівках дийодиду свинцю та досліджено їх трансформації при зміні товщини плівок. Показано, що порівняно з наноплівками нітридів галію і алюмінію, зони дозволених значень енергії акустичних фононів у наноплівках дийодиду свинцю значно (у 2 – 4 рази, залежно від типу фонона) вужчі, а енергії відповідних фононних станів – менші. Причиною цього є те, що кристалічна ґратка шаруватого напівпровідника PbI_2 більш еластична, а можливим наслідком – кращі умови для реалізації термостимульованих процесів у наноплівках на його основі.

4. Показано, що в усіх типах досліджуваних наноплівок однакової товщини значення енергії станів з однаковим квантовим числом у фононів типу хвиль зсуву найменші, у флексуральних – дещо більші, а найбільші – у дилатаційних.

5. Уперше розраховані спектри групових швидкостей акустичних фононів у наноплівках дийодиду свинцю та досліджено їх трансформації при зміні

товщини плівок. Встановлено, що із зменшенням товщини наноплівки групові швидкості усіх типів акустичних фононів у ній спадають за нелінійним законом; стрімкість такого зменшення при цьому зростає.

6. Нелінійність змін енергії і групових швидкостей кожної з мод обмежених акустичних фононів у наноплівках може бути визначальним чинником встановлення їхнього впливу на різні фізичні процеси у таких структурах та розробці технологій тюнінгу їхніх властивостей шляхом підбору їх товщини.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ АКУСТИЧНИХ ФОНОНІВ НА ТЕПЛОВІ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОПЛІВОК $2H-PrI_2$

3.1. Загальні поняття і методика теоретичного дослідження впливу акустичних фонових на калоричні властивості наноструктур

Можливість створення і практичного застосування напівпровідникових наноматеріалів для виготовлення різноманітних електронних пристроїв у значній мірі визначається їхніми термодинамічними властивостями. Знання термодинамічних властивостей кристалічних напівпровідникових структур необхідне для розуміння процесів, що відбуваються в них під час зміни температури у процесах їх створення та функціонування у якості елементів електронної техніки.

Термодинамічні властивості речовини (термодинамічної системи) визначаються набором термодинамічних параметрів, необхідних для опису її стану. При переході з одного стану в інший їхні значення можуть змінюватися; тому їх ще називають параметрами (іноді – функціями) стану. У якості таких переважно розглядають температуру T , тиск P і об'єм V – так звані термічні параметри, а також калоричні параметри, до яких належать: внутрішня енергія U , ентальпія H , ентропія S , теплоємність C , термодинамічні потенціали Гіббса $G = U + PV - TS$ і Гельмгольца $F = U - TS$.

Подібна класифікація використовується і для характеристики термодинамічних властивостей. Так, термічними називаються властивості, що визначаються явищами, пов'язаними із зміною об'єму чи тиску внаслідок зміни температури. Калоричними називаються властивості, пов'язані зі зміною виключно внутрішньої енергії системи або її внутрішньої енергії разом зі зміною інших внутрішніх параметрів під час зміни термічних параметрів (температури, об'єму, тиску).

Калоричні властивості твердих тіл зазвичай визначаються такими функціями стану як теплоємність, ентропія і вільна енергія (термодинамічний

потенціал Гельмольца). За означенням, теплоємність визначається кількістю теплоти δQ , необхідної для нагрівання системи на один градус, тобто

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (3.1)$$

Розрізняють:

- теплоємність системи в якій відбувається ізобарний процес (теплоємність при сталому тиску C_P) чи ізохорний (теплоємність при сталому об'ємі C_V);
- питому теплоємність (в розрахунку на одиницю маси m) $c = C/m$;
- молярну (теплоємність одного моля речовин) $C^\mu = C/\mu$.

Надалі молярні теплоємності будемо позначати символами C , C_V і C_P .

Зазвичай при вивченні твердих тіл експериментально визначається теплоємність при постійному тиску C_P , однак більш фундаментальною величиною у фізиці твердого тіла є теплоємність при постійному об'ємі C_V , яка пов'язана з C_P співвідношенням

$$C_P - C_V = 9\alpha_V^2 BVT, \quad (3.2)$$

де

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3.3)$$

– об'ємний коефіцієнт теплового розширення;

$$B = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (3.4)$$

– модуль об'ємної пружності (всебічного стиску) [111, 138].

Виходячи з першого закону термодинаміки теплоємність при постійному об'ємі C_V можна визначити за формулою

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (3.5)$$

Рівноважні термодинамічні характеристики кристалічної системи визначаються з умови мінімуму вільної енергії Гельмгольца

$$F = U - TS \quad (3.6)$$

при заданих об'ємі та температурі. З означення (3.2) випливає, що при абсолютній температурі $T = 0$ вільна енергія кристалу дорівнює енергії основного стану електрон-іонної системи кристала, а рівноважний стан, де внутрішня енергія мінімальна, набуває мінімального значення вільної енергії.

При $T \neq 0$ вільна енергія Гельмгольца визначає максимальну величину роботи, яку система здатна виконати при даному значенні температури.

Відношення кількості теплоти δQ , необхідної для протікання теплового процесу в термодинамічній системі до температури T , за якою він відбувається, визначає повний диференціал функції стану системи, яка називається ентропією і позначається символом S , тобто

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.7)$$

Ентропія кристалу – це термодинамічна функція стану, що характеризує ступінь неупорядкованості структурних елементів кристалічної ґратки – атомів (іонів), молекул або їх груп. При абсолютному нулі температур ($T = 0$ К) ентропія ідеального кристалу (абсолютно упорядкована система) дорівнює нулю. При нагріванні кристалу ступінь упорядкованості зменшується внаслідок посилення хаотичності теплового руху молекул, а тому ентропія зростає.

Між ентропією та теплоємністю також існує зв'язок

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (3.8)$$

з якого випливає, що теплоємність C_V визначає швидкість збільшення ентропії термодинамічної системи під час її нагрівання за умови незмінності об'єму.

Теорія впливу фононів на термодинамічні властивості кристалів, розвивалася на основі уявлень, сформованих на початку ХХ століття А. Ейнштейном [139] і П. Дебаєм [140], але дослідження теплових процесів у реальних кристалічних твердих тілах, у тому числі й у наноплівках продовжуються і у наш час [92, 93, 110, 115, 119, 123, 124], що свідчить про збереження їх актуальності. Зокрема, у роботі [124], присвяченій питанню обґрунтування аномально низької теплопровідності моношарового PbI_2 ,

наведені формули для обчислення термодинамічних функцій, таких як молярна теплоємність:

$$C_V = \sum_{qj} k_B T \left(\frac{\hbar \omega_{qj}}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{qj}}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar \omega_{qj}}{k_B T}\right) - 1 \right]^2}, \quad (3.9)$$

вільна енергія Гельмгольца:

$$F = \frac{1}{2} \sum_{qj} \hbar \omega_{qj} + k_B T \sum_{qj} \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_{qj}}{k_B T}\right) \right], \quad (3.10)$$

та ентропія системи акустичних фононів:

$$S = \frac{1}{2T} \sum_{qj} \hbar \omega_{qj} \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar \omega_{qj}}{2k_B T}\right) - k_B \sum_{qj} \ln \left[2 \operatorname{sh}\left(\frac{\hbar \omega_{qj}}{2k_B T}\right) \right] \quad (3.11)$$

Тут T – абсолютна температура, k_B – стала Больцмана, ω_{qj} – циклічна частота фононного стану з квантовим числом j , обчислена при значенні модуля хвильового вектора q .

Авторами роботи [124] частотний спектр акустичних і оптичних фононів у моношаровому PbI_2 розраховувався для кожної точки зони Бріллюена на основі теорії функціоналу густини засобами комп'ютерного моделювання з використанням пакета прикладних програм PHONOPY. Використання отриманих результатів дало змогу авторам цієї роботи дослідити температурні залежності ентропії S , теплоємності C_V та вільної енергії F в інтервалі від 0 до 1000 К. Показано, що залежність $C_V(T)$ спочатку стрімко зростає від нульового значення, виходячи на ділянку, що відповідає закону Дюлонга-Пті при досить низькій температурі. За твердженням авторів «це означає, що температура Дебая θ_D також низька ... і становить 69 К» [124, с. 114223-5]. Обчислене ними значення C_V моношарового PbI_2 в області більш високих температур, де виконується закон Дюлонга-Пті, становить 74,20 Дж/(моль·К).

Встановлена в указаній роботі температурна залежність вільної енергії

моношарового PbI_2 має інший характер – із збільшенням температури вона «зменшується, тоді як ентропія зростає» [124, с. 114223-5].

3.2. Визначення ролі складових спектра акустичних фононів у формуванні калоричних властивостей наноплівки дийодиду свинцю

Як уже зазначалося, дийодид свинцю – шаруватий напівпровідник з унікальними фізичними властивостями, що має високі перспективи практичного застосування. Попри те, що його властивості досить добре вивчалися протягом понад півстоліття, увагу дослідників (див., наприклад, [141]) він знову привернув до себе після його повторного відкриття у якості двовимірного матеріалу – моношарової наноплівки – порівняно недавно синтезованого за технологією фізичного осадження з парової фази. Відкриття унікальних властивостей наноплівок 2H-PbI_2 можуть, а часто й уже застосовуються для створення різноманітних електронних пристроїв на їх основі: планарних джерел світла [142] і сонячних елементів [143], високотемпературних детекторів X- та γ -випромінювання [144, 145], а також для потреб термоелектрики [101]. Раніше механічні та термотранспортні властивості моношарових наноплівок PbI_2 досліджувалися теоретично методом теорії функціоналу густини (DFT) авторами роботи [105], які виявили, що моношаровий дийодид свинцю має низьку теплопровідність, динамічно стабільніший та більш гнучкий, ніж інші 2D-матеріали. Динамічна стабільність такої структури підтверджена розрахунком дисперсії фононів. На основі результатів цих досліджень було висловлено припущення, що наноплівка у вигляді сандвіча – шару з атомів Pb між двома шарами I – має гарну перспективу практичного застосування в новітній 2D-оптоелектроніці та нанорозмірних фотоелектричних системах.

Як зазначалося авторами статті [124], пори те, що були виконані і опубліковані результати чималої кількості результатів дослідження структурних, електронних, динамічних та термоелектричних властивостей моношарового PbI_2 , деякі фундаментальні властивості такої наноструктури

залишилися не дослідженими. У цьому контексті ними було здійснено дослідження густини заряду і фононних станів, причини найменшої серед інших 2D-структур величини теплопровідності та вплив ангармонічності коливань атомів у моношаровій наноплівці дийодиду свинцю на її теплопровідність; обчислені також значення швидкості звуку, температури Дебая, параметра Грюнайзена; проаналізовані зміни ентропії, теплоємності та вільної енергії Гельмгольца як функцій температури у такій 2D-структурі. Зазначено, що «детальне пояснення термодинамічних та механічних властивостей у 2D-матеріалах надзвичайно важливе для проектування нових матеріалів. Загалом, бракує систематизованого розуміння у встановленні взаємозв'язку між термодинамічними, динамічними та механічними властивостями PbI_2 . Розуміння цього дозволить розкрити походження його наднизької теплопровідності» [124, с 114223-2].

Ми приєднуємося до думки авторів цитованої статті, проте, на нашу думку, цікавою і вельми актуальною виглядає задача вивчення теплофізичних, зокрема – термодинамічних і термоелектричних властивостей не лише моношарових але й мультишарових наноплівок дийодиду свинцю.

Нижче наводимо результати виконаного і опублікованого нами у роботах [146–148] дослідження ролі складових частотного спектра акустичних фононів у формуванні значень термодинамічних функцій (вільної енергії F і ентропії S) та молярної теплоємності C_V наноплівок дийодиду свинцю різної товщини в широкому інтервалі температур.

Вплив акустичних фононів на теплові властивості наноплівок можливий оскільки теплообмін в них здійснюється в основному за рахунок фононів цього типу [124]. 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 наноплівки [123]. Природно, що при цьому зазнають змін також і інші їхні властивості. Отже, відповідним підбором розміру можна одержувати наноструктури з необхідними тепловими, електричними,

оптичними і т.д. властивостями, тобто, вирішувати задачі фононої інженерії [122, 123].

Маючи дисперсійні залежності частот кожної із складових спектра акустичних фононів у наноплівці заданої товщини, можна розрахувати температурні залежності теплоємності, ентропії та вільної енергії таких структур, а також проаналізувати розмірно-температурні залежності.

З цією метою нами використані формули (3.9–3.11), адаптовані для розрахунку молярної теплоємності при сталому об'ємі C_V , ентропії S та вільної енергії F . Здійснивши перехід від суми за дискретними значеннями двовимірного (у площині плівки) хвильового вектора фонона $\vec{q}$ до відповідного інтегралу, нами їх приведено до вигляду

$$C_V(T) = \frac{Ra_0^2}{4\pi} \sum_{\alpha} \sum_n \int_0^{q_{\max}} \left\{ \left(\frac{\hbar\omega_n^{\alpha}(q)}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_n^{\alpha}(q)}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_n^{\alpha}(q)}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} \right\} q dq, \quad (3.12)$$

$$S(T) = \frac{Ra_0^2}{4\pi} \sum_{\alpha} \sum_n \int_0^{q_{\max}} \left\{ \frac{\hbar\omega_n^{\alpha}(q)}{2k_B T} \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega_n^{\alpha}(q)}{2k_B T}\right) - \ln[2 \operatorname{sh}\left(\frac{\hbar\omega_n^{\alpha}(q)}{2k_B T}\right)] \right\} q dq, \quad (3.13)$$

$$F(T) = \frac{RTa_0^2}{8\pi} \sum_{\alpha} \sum_n \int_0^{q_{\max}} \left\{ \frac{\hbar\omega_n^{\alpha}(q)}{k_B T} + 2 \ln[1 - \exp(-\frac{\hbar\omega_n^{\alpha}(q)}{k_B T})] \right\} q dq. \quad (3.14)$$

Тут k_B і R – відповідно, стала Больцмана і універсальна газова стала; a_0 – період ґратки у площині плівки; $\hbar\omega_n^{\alpha}(q)$ – енергія n -ої гілки фононного стану з квазіімпульсом $\vec{q}$ (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 стиску-розтягу (*dilatational*, поляризація SA) нами використані спектральні залежності, отримані у роботі [129]. У якості параметрів вони містять характеристики

середовища (параметри ґратки, густину ρ , пружні константи c_{ij}) та зовнішній параметр – товщину НП d .

Комп'ютерне моделювання, виконане з використанням формул (3.12–3.14), наведених у другому розділі параметрів кристалу $2H\text{-PbI}_2$ і різних значеннях параметричної змінної d – товщини наноплівки, показали наступне.

3.2.1. Теплоємність

Графіки температурної залежності молярної теплоємності C_V наноплівок дийодиду свинцю різної товщини $d = Nc_0$ (N – кількість шарових пакетів PbI_2), показані на рис. 3.1, мають стандартний вигляд – її величина стрімко зменшу-

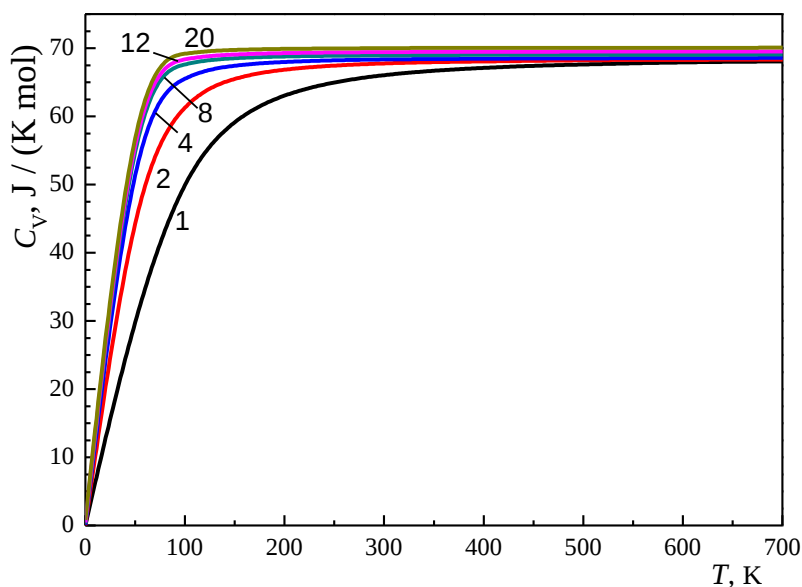


Рис. 3.1. Температурні залежності молярної теплоємності C_V наноплівки товщиною в N шарових пакетів PbI_2 (значення N указане біля відповідної кривої) ється прямуючи до нуля в області температур, нижчих за температуру Дебая θ_D , але практично не змінюється при суттєво вищих теипертурах.

Докладний аналіз отриманих результатів свідчить, що із зменшенням товщини наноплівки величина θ_D зростає від 100 до 125 К, що узгоджується як з виміряним у масивних зразках PbI_2 значенням $\theta_D = 99,4$ К [149], так і з розрахованим у роботі [101] значенням $\theta_D = 123$ К для моношарового PbI_2 (проте, майже вдвічі перевищує наведену у статті [124] величину $\theta_D = 69$ К).

За будь-яких значень температури величина теплоємності тим менша, чим тонша наноплівка. Залежність величини теплоємності від товщини наноплівки нелінійна й істотна для надтонких плівок (до 8 шарів PbI_2). Так, обчислене значення теплоємності моношарової ($N = 1$) наноплівки при 300 К становить значення 66,09 Дж/(моль·К). Цей результат добре узгоджується з відповідною величиною 67,85 Дж/(моль·К), визначеною нами з графіка, побудованого за результатами розрахунків «з перших принципів» авторами статті [124] і зображеного у ній на рис. 4, проте є заниженим відносно указаного ними значення 74,20 Дж/(моль·К) для більш високих температур.

За даними наших розрахунків із збільшенням товщини теплоємність наноплівки дийодиду свинцю зростає. При цьому швидкість такого 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 PbI_2 81,51 Дж/(моль·К), визначеною при кімнатній температурі авторами [150], свідчить, що й у цьому випадку наші розрахунки дають істотно занижений результат. Проте з наведених порівнянь видно, що встановлена нами закономірність – зменшення теплоємності із зменшенням товщини наноплівки – підтверджується незалежними дослідженнями інших авторів. Наявні розбіжності кількісних оцінок може бути пояснена відмінністю параметрів, використаних нами для розрахунків.

Нами досліджувалася також роль різних гілок спектру акустичних фононів у формуванні величини теплоємності та динаміці її змін при змінах температури [146, 147] і товщини наноплівки [148].

Загальні висновки з цього питання ілюструють графіки залежності теплоємності від температури, встановлених розрахунками, виконаних на прикладі моношарової наноплівки дийодиду свинцю (рис. 3.2), та від товщини наноплівок d при фіксованих значеннях температури (рис. 3.3).

Аналіз отриманих результатів показує, що найменший внесок у величину теплоємності C_V дають фононні стани гілки поздовжньої поляризації, частоти

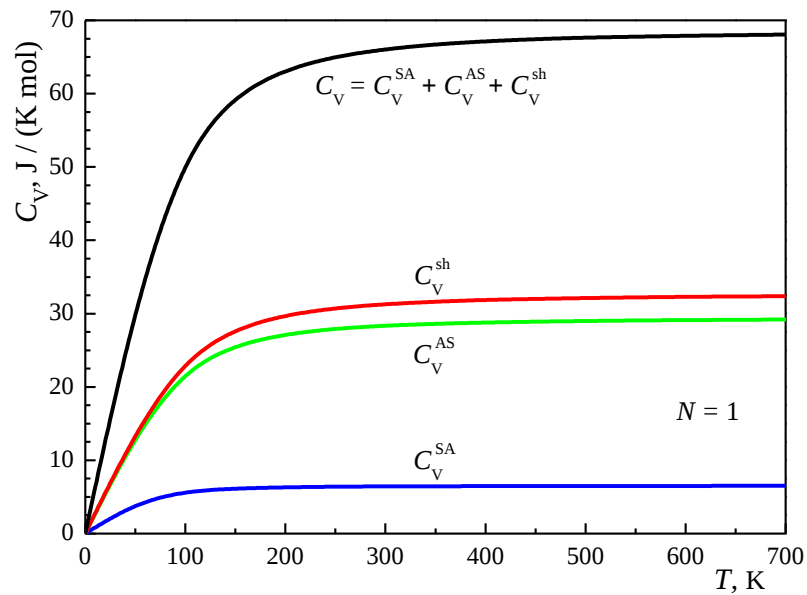


Рис. 3.2. Температурні залежності внесків, зумовлених акустичними фононами поляризації зсуву (sh), згину (AS), та стиску-розтягу (SA) до величини молярної теплоємності C_V у моношаровій ($N = 1$) наноплівці PbI_2

яких перевищують відповідні значення у фононів поперечних гілок спектра. Внески коливних станів поперечних поляризацій – хвиль зсуву (sh) та згину (AS) – значно більші за величиною і відрізняються між собою тим менше, чим більша товщина наноплівки (рис. 3.3)

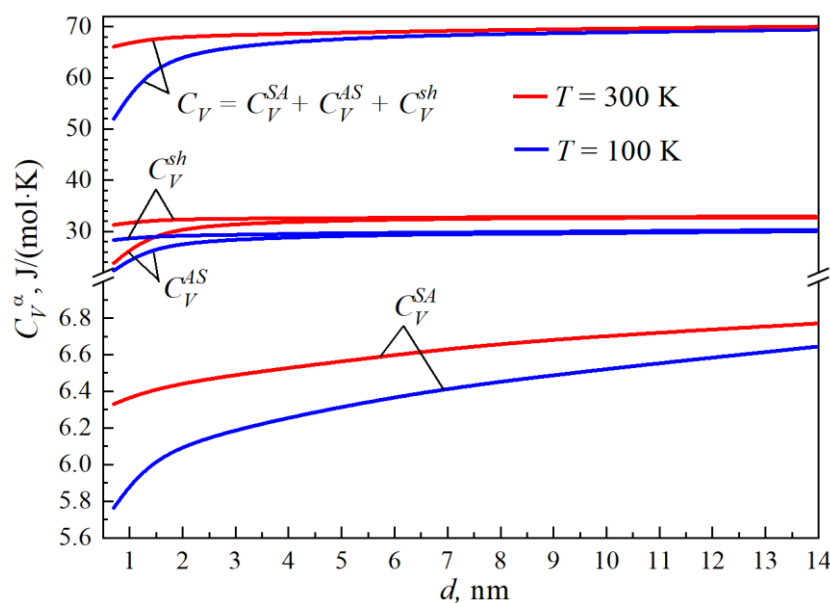


Рис. 3.3. Залежності парціальних внесків до величини молярної теплоємності C_V наноплівки PbI_2 від її товщини

У таблиці 3.1 наведені значення парціальних теплоємностей, пов'язаних з кожною гілкою спектра акустичних коливань кристалічної ґратки моношарової наноплівки дийодиду свинцю, а також їх відношення, обчислені нами прикладі моношарової наноплівки дийодиду свинцю в інтервалі температур 120–700 К.

Таблиця 3.1. Парціальні внески у величину теплоємності моношарової наноплівки PbI_2 (в одиницях Дж/(моль·К)) та їх відношення, обчислені при різних значеннях температури T

T, K	120	150	200	300	400	500	600	700
C_V^{SA}	5,96	6,166	6,319	6,433	6,473	6,492	6,503	6,509
C_V^{AS}	24,06	25,745	27,201	28,359	28,791	28,966	29,109	29,177
C_V^{sh}	25,90	27,955	29,804	31,302	31,868	32,138	32,288	32,738
$C_V^{AS} : C_V^{SA}$	4,04	4,17	4,30	4,41	4,45	4,46	4,47	4,48
$C_V^{sh} : C_V^{SA}$	4,35	4,53	4,72	4,87	4,92	4,95	4,96	5,03
$C_V^{sh} : C_V^{AS}$	1,07	1,09	1,10	1,10	1,11	1,11	1,11	1,12

Видно, що сумарний внесок фононої гілки хвиль зсуву у величину теплоємності моношарової наноплівки дийодиду свинцю у 4,3–5 раз перевищує внесок дилатаційних фононів, а внесок флексуральних фононів – 4–4,5 рази. Відношення $C_V^{sh} : C_V^{AS}$ тут набуває значення приблизно рівного 1,1. Значення парціальних внесків складових спектра акустичних фононів та їх співвідношення змінюються при зміні товщини наноплівки та температури (див. рис. 3.3), проте ці зміни істотні виключно в ультратонких плівках.

Відмінності ролі кожної з гілок спектра акустичних фононів у формуванні величини теплоємності наноплівок пояснюються тим, що при кожному фіксованому значенні температури заселеність коливних станів тим менша, чим більша їхня енергія.

3.2.2. Ентропія

Температурні зміни величини ентропії системи акустичних фононів у наноплівках $2H\text{-PbI}_2$ різної товщини, обчисленої за формулою (3.13), показані на рисунку 3.4. Видно, що залежності $S(T)$ та $S(d)$ є нелінійно зростаючими функціями. У області $T \leq \theta_D$ швидкість температурного зростання ентропії тим

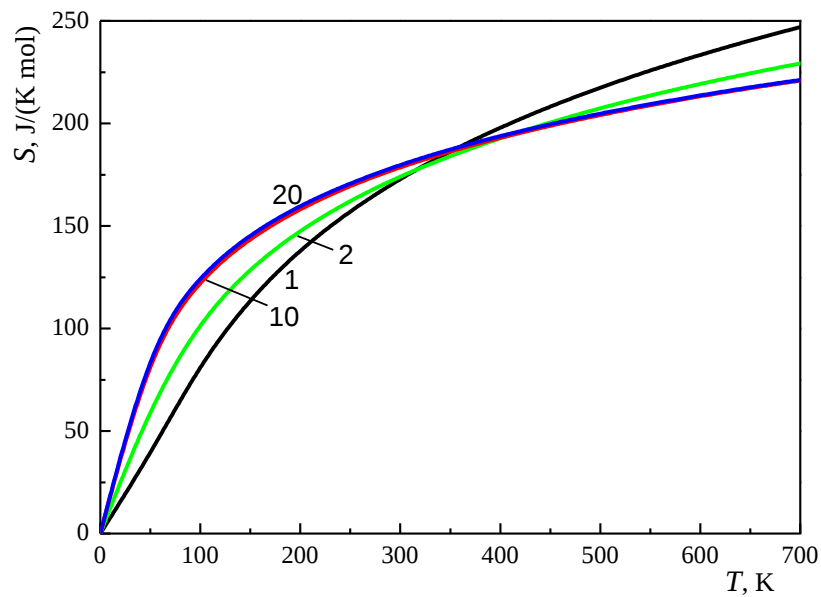


Рис. 3.4. Температурні залежності ентропії наноплівки товщиною в N шарових пакетів PbI_2 (значення N указане біля відповідної кривої)

більша, чим більша товщина наноплівки. Подальше збільшення температури спричиняє зменшення швидкості зміни ентропії. Цей факт можна пояснити тим, що в температурній області виконання закону Дюлонга-Пті збільшення температури не приводить до зростання теплоємності, проте зменшує величину відношення $\frac{C_V}{T}$, яке, згідно (3.8), визначає швидкість зміни ентропії.

Оскільки температура Дебая у наноплівках 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 наноплівках різної товщини – чим плівка тонша, тим значення ентропії більші. Саме цим пояснюється інверсія у розташуванні графіків залежності $S(T)$ при переході в область температур вище кімнатних.

Роль різних гілок спектру акустичних фононів у формуванні величини ентропії ілюструють графіки залежності їхніх внесків S_{sh} , S_{AS} і S_{SA} до сумарного значення $S = S_{sh} + S_{AS} + S_{SA}$ від температури T (рис. 3.5), побудовані за резуль-

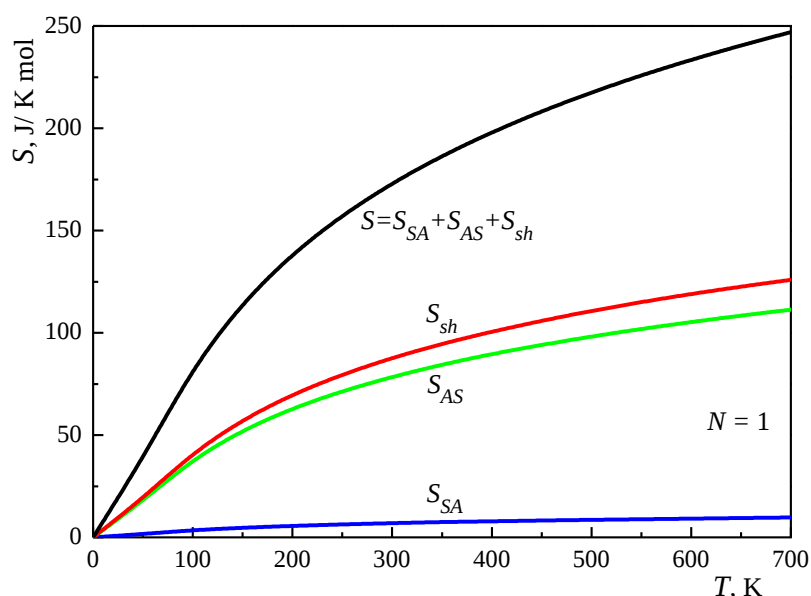


Рис. 3.5. Температурні залежності внесків, зумовлених акустичними фононами поляризації зсуву (sh), згину (AS) та стиску-розтягу (SA) до величини ентропії S у моношаровій ($N = 1$) наноплівці PbI_2

татами розрахунків на прикладі наноплівки товщиною в один шаровий пакет PbI_2 .

Видно, що тут їх роль подібна до тієї, яку вони відіграють у формуванні величини теплоємності – найбільший внесок дають фони поперечної поляризації. При цьому за будь-яких значень товщини наноплівки зберігається й ієрархія величин парціальних внесків: $S_{sh} > S_{AS} \gg S_{SA}$ (рис. 3.6).

Зазначимо також, що результати наших розрахунків непогано узгоджуються з відомими літературними даними щодо величини ентропії моношарового і масивного дийодиду свинцю. Зокрема, обчислені нами значення цієї величини на прикладі наноплівок, 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 PbI_2 , яка згідно [151] становить 174,849 Дж/(моль·К), а за даними [152] – 175,008 Дж/(моль·К). Порівняння графіка залежності величини ентропії наноплівки товщиною в один шаровий

пакет PbI_2 (рис. 3.4, $N = 1$) від її температури з даними розрахунків «з перших принципів», наведених на рисунку 4 у статті [124], дає підстави стверджувати, що й у цьому випадку досягнуто задовільне узгодження

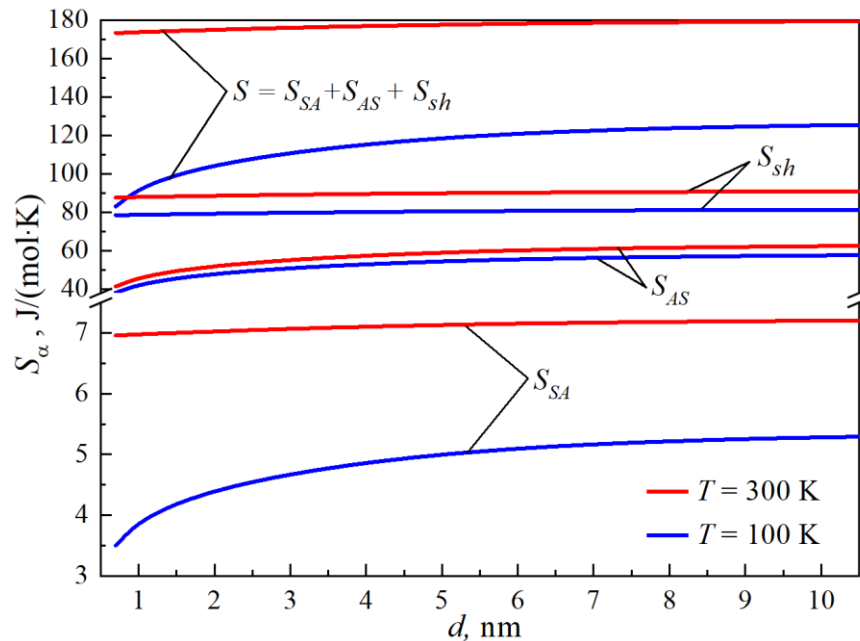


Рис. 3.6. Залежності внесків до величини ентропії, зумовлених акустичними фононами поляризації зсуву (sh), згину (AS) та стиску-розтягу (SA) від товщини наноплівки PbI_2

результатів принаймні при температурах вище кімнатної, де розбіжність не перевищує 2%. У області низьких температур розраховані нами значення ентропії менші від даних [124] тим суттєвіше, чим нижча температура (до 23% при 50 K).

3.2.3. Вільна енергія

На рисунках 3.7–3.9 показані результати комп'ютерного моделювання із дослідження температурної залежності вільної енергії системи акустичних фононів у наноплівках $2H\text{-PbI}_2$ різної товщини. Для цього були використані формула (3.14) та результати наших розрахунків частот кожної з гілок спектра акустичних фононів.

Зокрема, з рисунка 3.7 видно, що залежності $F(T)$ виявляються спадними (нелінійно в інтервалі $0 < T \leq \theta_D$, а в області високих температур – практично за лінійним законом) функціями. Збільшення товщини наноплівки 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 ж товщини понад 14 нм ($N \geq 20$) практично не впливає на величину швидкості зміни величини вільної енергії наноплівки в усьому температурному діапазоні.

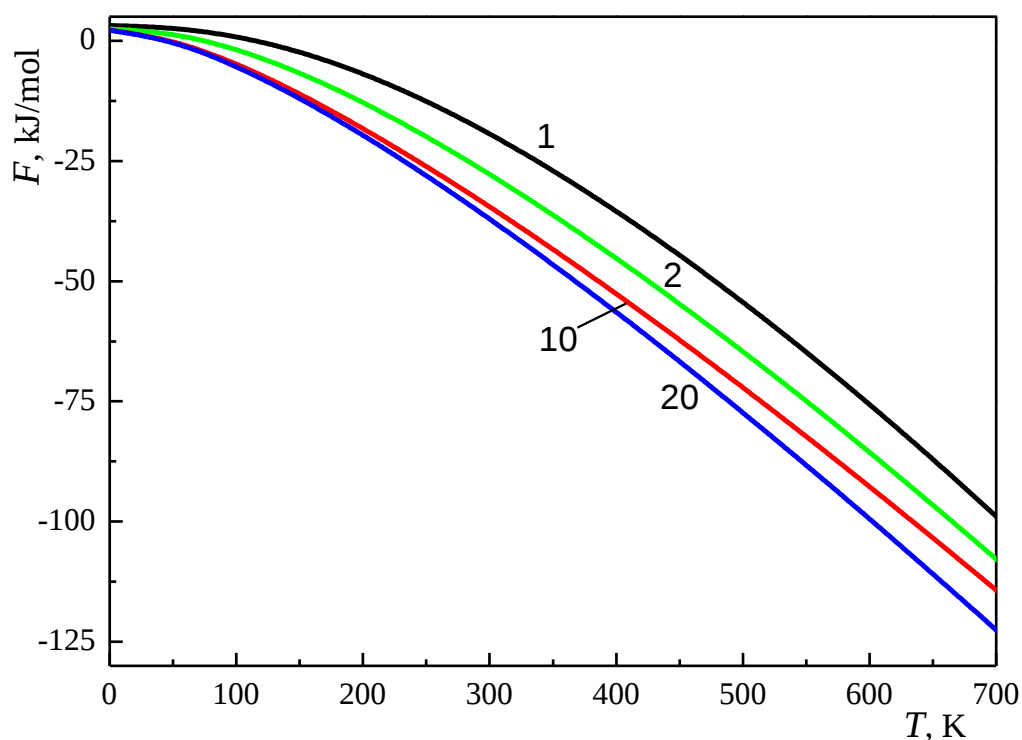


Рис. 3.7. Температурні залежності вільної енергії наноплівки товщиною в N шарових пакетів PbI_2 (значення N указане біля відповідної кривої)

Роль різних гілок спектра акустичних фононів у формуванні величини вільної енергії, досліджена на прикладі моношарової наноплівки дийодиду свинцю ілюструють рисунки 3.8 і 3.9. Подібно до їх ролі у процесах температурних змін теплоємності й ентропії, тут вона також різна. Найбільший (приблизно однаковий за величиною) внесок у значення вільної енергії наноплівки дають флексуральні фонони і хвилі зсуву (рис. 3.8).

При цьому внесок останніх – найбільший, а різниця між їхніми парціальними внесками практично не змінюється з температурою. Різниця ж між парціальними внесками фононів подовжньої і поперечних поляризацій при збільшенні температури стрімко зростає.

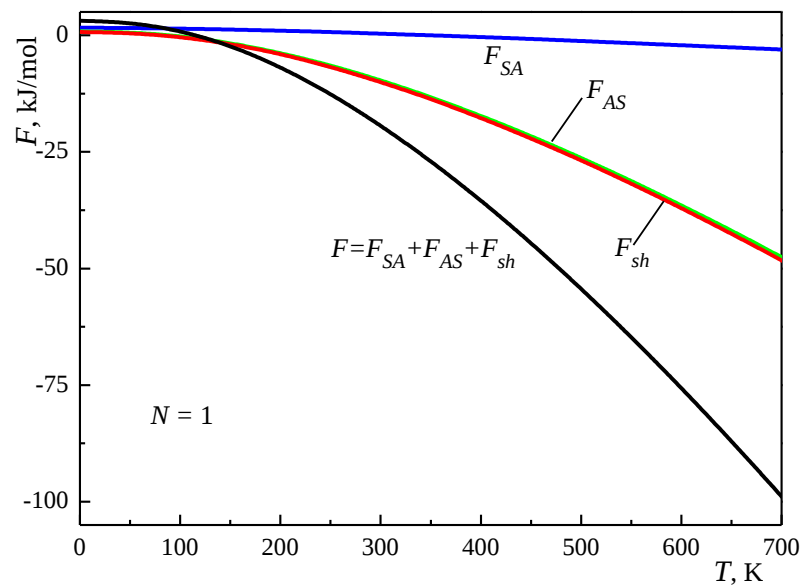


Рис. 3.8. Температурні залежності внесків, зумовлених акустичними фононами поляризації зсуву (sh), згину (AS) та стиску-розтягу (SA) до величини вільної енергії F у моношаровій ($N = 1$) наноплівці PbI_2

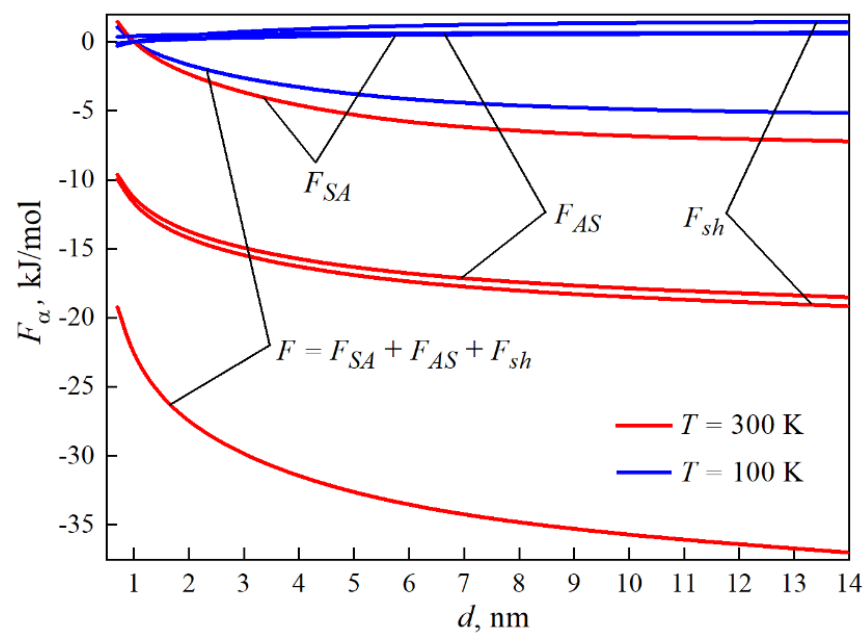


Рис. 3.9. Залежності парціальних внесків до величини вільної енергії наноплівки PbI_2 від її товщини

Роль складових спектра акустичних фононів у формуванні величини вільної енергії Гельмгольца у досліджуваних наноплівках можна усвідомити проаналізувавши графіки її залежності від товщини наноплівки. З цією метою нами були обчислені також залежності парціальних внесків кожної фононної

гілки до величини вільної енергії та їх сумарне значення, розраховане нами для двох температур: 100 і 300 К (рис. 3.9). Їх аналіз показує, що зменшення товщини наноплівки нижче 14 нм ($N < 20$) приводить до збільшення абсолютних величин як, власне, вільної енергії F так і її парціальних складових, внески яких співвідносяться як $F_{SA} \ll F_{AS} < F_{sh}$. Найбільш стрімке зростання досягається області ультратонких (менше 5 нм, $N < 7$) наноплівок.

Аналіз температурної залежності вільної енергії наноплівки товщиною в один шар PbI_2 (рис. 3.7, $N = 1$) показує, що отримані нами результати занижені порівняно з результатами аналогічних розрахунків цитованих вище авторів [124, рис. 4] не більше, ніж на 30%. Даних щодо величини вільної енергії наноплівок більшої товщини, як і масивного кристалу PbI_2 , нами не знайдено.

Підсумовуючи, можна сказати, що отримані нами результати показали, що на термофізичні процеси, контрольовані значеннями теплоємності, ентропії та вільної енергії найбільший вплив мають фононні гілки поперечних поляризацій зсуву (*shear*) та згину (*AS*), парціальні внески яких у значення вказаних величин приблизно однаковий. Величина парціального внеску фононів поздовжніх *SA*-фононів значно менша від внеску фононів поперечних поляризацій.

Висновки до розділу 3

1. У рамках підходу, що ґрунтується на використанні єдиним способом розрахованих енергетичних спектрів акустичних фононів у вільній наноплівці будь-якої товщини уперше досліджено температурні зміни та вплив просторових обмежень на теплоємність і термодинамічні функції таких систем – ентропію та вільну енергію Гельмгольца.

На прикладі наноплівок діюдиду свинцю показано, що парціальні внески різних гілок фононного спектра у значення указаних функцій неоднакові, найбільший з них походить від гілок поперечної поляризації – хвиль зсуву та флексуральних фононів. Зокрема, сумарний внесок хвиль зсуву у величину теплоємності моношарової наноплівки діюдиду свинцю перевищує внесок дилатаційних фононів у 4,3–5 раз, а флексуральних – у 4–4,5 рази;

внески хвиль зсуву і флексуальних фононів співвідносяться між собою як 1,1 : 1. Значення парціальних внесків складових спектра акустичних фононів, а також співвідношення між ними різні при різних значеннях товщини і температури, проте ці відмінності суттєві виключно в ультратонких (товщиною до 7 шарів PbI_2) плівках.

2. Аналіз результатів розрахунку температурних залежностей молярної теплоємності таких структур показав одержання фізично обґрунтованого результату – збільшення температури приблизно до 100 К (залежно від товщини наноплівки) супроводжується стрімким зростанням теплоємності, а в області більш високих температур спостерігається вихід на класичну залежність, що описується законом Дюлонга-Пті.

Швидкість зростання теплоємності і величина температури Дебая залежать від товщини наноплівки – чим вона менша, тим нижча швидкість, але більша температура Дебая. Указаний характер температурних змін теплоємності пояснюється трансформаціями енергетичного спектра наноплівки при змінах її товщини (розширенні зон при зменшенні товщини).

3. Уперше виконані розрахунки впливу розмірно-температурних змін ентропії S у наноплівках дийодиду свинцю показали, що роль різних складових спектра акустичних фононів у формуванні величини цієї термодинамічної функції подібна до тієї, яку вони відіграють у формуванні величини теплоємності – найбільший внесок дають фонони поперечної поляризації. При цьому зберігається ієрархія величин парціальних внесків: $S_{sh} > S_{AS} \gg S_{SA}$. У області температур нижче кімнатної їх збільшення приводить до стрімкого зростання ентропії; при вищих температурах цей процес уповільнюється. Швидкість зростання ентропії залежить від товщини наноплівки – чим вона тонша, тим менша швидкість.

4. Уперше досліджено характер подібних змін вільної енергії у наноплівках 2H-PbI_2 різної товщини. Показано, що із збільшенням температури абсолютна величина вільної енергії зростає зі швидкістю, тим меншою, чим більша товщина плівки. У формуванні величини вільної енергії домінуюча роль

належить фононам типу хвиль зсуву, внесок флексуральних фононів незначно менший, а дилатаційних – найменший у рази (їх співвідношення залежать від товщини наноплівки).

5. Узгодженість отриманих нами результатів з наявними даними експериментальних вимірювань у масивних зразках дийодиду свинцю та теоретичних розрахунків у моделі його моношарової плівки, виконаних іншими незалежними авторами, дають підставу вважати їх достовірними, а використаний спосіб оцінювання термодинамічних параметрів наноплівок гексагональної симетрії – надійним.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ СКЛАДОВИХ СПЕКТРА АКУСТИЧНИХ ФОНОНІВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМІЧНО СТИМУЛЬОВАНИХ ТРАНСПОРТНИХ І ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОПЛІВОК 2H-PbI₂

4.1. Мета і методика теоретичного дослідження впливу акустичних фонових на термофізичні та термоелектричні властивості наноструктур

Розвиток технологій синтезу наноматеріалів для потреб сучасної електроніки супроводжується активним дослідженням усього спектра їхніх фізичних властивостей. Це пояснюється уже згаданими 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.

Найбільш придатними для створення таких 2D-наноструктур вважаються шаруваті напівпровідники: дийодиди германію, олова та свинцю [85, 153, 154], останній з яких – PbI₂ – вирізняється достатньо високою стійкістю, на відміну, наприклад, від GeI₂ [154–156].

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. Така комбінація властивостей забезпечує досягнення достатньо великих значень термоелектричної добротності матеріалу

$$zT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa}, \quad (4.1)$$

де σ – питома електропровідність, S і κ – коефіцієнти Зеебека 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, як впливає з наведених вище результатів, суттєво перебудовуються при зміні їх розмірів. Зокрема, зменшення товщини наноплівки приводить до зменшення групових швидкостей акустичних фононів і, як наслідок, може змінювати їх теплопровідність. Отже, відповідним підбором розмірів структури можна вирішувати задачі фононної інженерії [122, 123].

Вирішення цих задач вимагають, зокрема і процеси глобального потепління, що 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 [157]. На даний час у Інституті термоелектрики НАН України розроблено низку термоелектричних генераторів, що перетворюють енергію теплових відходів в електричну [158].

Водночас, авторами роботи [159] 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 [101] 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) , формамідинієм $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ (ФА) або їх розчином $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ [160–162]. Зазвичай діодид свинцю вводиться із надлишком з метою пасивації поверхонь на межах зерен перовськиту. Це сприяє кращій кристалізації перовськиту, а тому підвищує ефективність сонячних елементів. На думку авторів [101], 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.

Отже, стрімкий розвиток перовськітних технологій сонячної енергетики актуалізує задачу поглибленого вивчення теплофізичних властивостей вище згаданих шаруватих наноструктур та особливостей перебігу фізичних процесів у них. Метою даного розділу є дослідження ролі складових частотного спектра акустичних фононів у формуванні значень коефіцієнтів теплопровідності та термодифузії наноплівки діодиду свинцю 2H-PbI_2 різної товщини, а також оцінки їхньої придатності до створення на їх основі термоелектричних перетворювачів.

Коефіцієнт теплопровідності твердого тіла κ , що входить до виразу (4.1) характеризує швидкість перебігу процесу передачі тепла від гарячої його частини до холодної. Процес теплопередачі у непровідних кристалічних твердих тілах, на відміну від того, як то відбувається у газах і рідинах, здійснюється без переміщення маси (конвекції). Тут передача тепла здійснюється шляхом обміну енергією між атомами, що здійснюють хаотичні коливання навколо положень рівноваги – вузлів кристалічної ґратки – беручи участь у поширенні у кристалі хвилі, яка і переносить енергію цих коливань. У провідниках крім такого механізму, що називається ґратковою теплопровідністю, участь у перенесенні тепла беруть також і вільні носії заряду: у металах – електрони; у напівпровідниках – електрони і дірки.

Явище перенесення хвилею тепла в деякому напрямку (наприклад, вздовж осі ОХ) описується законом Фур'є, згідно якого кількість теплоти dQ ,

що переноситься хвилею через поверхню, перпендикулярну до напрямку поширення хвилі, за нескінченно малий проміжок часу dt , дорівнює

$$dQ = -\kappa S_{\perp} \frac{\partial T}{\partial x} dt, \quad (4.2)$$

де $S_{\perp}$ – площа цієї поверхні, $\frac{\partial T}{\partial x}$ – градієнт температури в напрямі ОХ, а κ – коефіцієнт теплопровідності речовини, в якій цей процес відбувається. Він є кількісною характеристикою речовини щодо її здатності до теплопередачі.

Напівемпіричний закон Фур'є є підґрунтям загальної методики теоретичного розрахунку коефіцієнта ґраткової теплопровідності у масивних монокристалах, яка докладно висвітлена в роботах [163–165]; результати численних досліджень, наприклад [101, 123, 124, 127, 166–168], свідчать про її спроможність також описувати явище теплопровідності у наноструктурах. У рамках такого підходу визнається, що теплопровідність наноструктур забезпечується переважно процесами в системі акустичних фононів (фонон-фононна взаємодія), їх розсіюванням на недосконалостях ґратки (домішках, вакансіях, дислокаціях, вільних поверхнях тощо), а також на вільних носіях заряду (електрон-фононна взаємодія).

У рамках моделі Дебая-Каллауея, що ґрунтується на такому підході, вважається, що ґраткова теплопровідність забезпечується взаємодією трьох акустичних фононів, а відповідний коефіцієнт теплопровідності знаходиться як сума парціальних коефіцієнтів теплопровідності поздовжніх (LA) та пари поперечних (TA_1 і TA_2) фононів [165]:

$$\kappa = \kappa_{LA} + \kappa_{TA_1} + \kappa_{TA_2} \quad (4.3)$$

При цьому передача тепла реалізується двома механізмами – нормального та Umklapp-розсіювання.

При нормальному розсіюванні виконується закон збереження сумарного хвильового вектора (квазіімпульсу) – під час зіткнення двох фононів з квазіімпульсами, відповідно, $\vec{q}_1$ і $\vec{q}_2$, вони зникають, а народжується третій,

хвильовий вектор якого $\vec{q}_3 = \vec{q}_1 + \vec{q}_2$ лежить у першій зоні Бріллюена; сумарна енергія до їх зіткнення і після нього зберігається. Оскільки при такому розсіюванні сумарний квазіімпульс зберігається, то воно не створює опору поширенню тепла, а тільки забезпечує перерозподіл енергії між фононами різних частот так, щоби у системі фононів зберігався рівноважний стан. Роль процесів нормального розсіювання у формуванні величини коефіцієнта теплопровідності полягає в тому, що їх реалізація приводить до «перекидання» фононів в частотний діапазон, де ефективнішою стає інша – Umklapp-взаємодія, яка і сприяє виникненню теплового опору (див., напр., [165– 168]).

Umklapp-взаємодія – такий тип розсіювання, при якому енергія взаємодіючих фононів зберігається, а сумарний хвильовий вектор опиняється поза першою зоною Бріллюена, тобто визначається з точністю до вектора трансляції оберненої ґратки $\vec{G}$, а тому $\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}_3 + \vec{G}$. Порушення ж закону збереження квазіімпульсу є причиною виникнення теплового опору [168].

Обчислення величини коефіцієнта ґраткової теплопровідності, здійснюється, зазвичай, у наближенні часу релаксації τ (проміжку часу, необхідному для переходу системи фононів у рівноважний стан після здійснення акту розсіювання), де вважається, що κ_L є функцією ймовірності розсіювання фонона $1/\tau$. Зокрема, у випадку плоских наноструктур його обчислюють за формулою

$$\kappa_L = \frac{1}{4\pi k_B T^2 d} \sum_{\alpha, n} \int_0^{q_{\max}} [\hbar \omega_n^\alpha(q) v_n^\alpha(q)]^2 \tau_{c,n}^\alpha(\omega_n^\alpha(q)) \frac{\exp(\frac{\hbar \omega_n^\alpha(q)}{k_B T})}{[\exp(\frac{\hbar \omega_n^\alpha(q)}{k_B T}) - 1]^2} q dq, \quad (4.4)$$

наведеною у [123]. Тут k_B – стала Больцмана, d – товщина наноструктури, α , ω_n^α і v_n^α – відповідно, поляризація, частота і швидкість поширення коливань n -ої гілки фононного спектра, а $\tau_{c,n}^\alpha$ – повний час розсіювання фонона.

Оскільки розсіювання може здійснюватись за різними – указаними вище – механізмами, то ймовірність кожного з них розраховується по-різному. У випадку масивних кристалів для обчислення часів релаксації при фонон-фононному розсіюванні (τ_{ph}) використовують формули, наведені у статті [165], а часи релаксації на іонізованих домішках і поверхнях – у [167].

Повний час релаксації (τ_c) визначається за правилом Матіссена, згідно якого повна ймовірність розсіювання фонона дорівнює сумі ймовірностей реалізації актів його розсіювання внаслідок кожного з цих механізмів

$$\frac{1}{\tau_{\tilde{n}}} = \frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_{imp}}. \quad (4.5)$$

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

$$\kappa_e = L\sigma T, \quad (4.6)$$

де L – стала Лоренца [101].

Ще одним термостимульованим фізичним явищем, що спостерігається у твердих тілах, є термодифузія. Суть цього явища полягає у перенесенні маси у неоднорідно нагрітих речовинах під впливом різниці температур. На відміну від звичайної дифузії, викликаної наявністю різниці концентрацій атомів чи молекул суміші, де вони переміщуються в область меншої їх концентрації до тих пір, поки в усьому об'ємі концентрація суміші не вирівнюється, у процесі термодифузії таке переміщення приводить до іншого просторового розподілу – важчі або більші за розміром атоми переносяться з більш гарячої області в більш холодну, а легші або менші – у протилежному напрямку. Цей процес описується формулою (4.1) де замість кількості теплоти Q знаходиться маса перенесеної речовини, а замість κ – коефіцієнт термодифузії k .

Коефіцієнти термодифузії (k) та теплопровідності (κ) – важливі фізичні параметри, необхідні для моделювання та оптимізації у процесі виготовлення фотоакустичних пристроїв. Вони пов'язані між собою та величиною питомої теплоємності співвідношенням

$$\kappa_L = k\rho c_V, \quad (4.7)$$

наведеним у роботі [150].

Значення цих параметрів залежать від температури, а у наноплівках – і від їхньої товщини, оскільки від них залежать швидкості поширення фононів. Нижче наведені результати розрахунків указаних тут параметрів, виконаних нами у роботах [169–172] з використанням формул, що визначають закони дисперсії частот і групових швидкостей у наноплівках гексагональної симетрії різної товщини за будь-яких значень температури.

4.2. Усереднені швидкості поширення акустичних фононів у наноплівках дийодиду свинцю

Використання результатів, презентованих у другому розділі, дає змогу здійснити теоретичні дослідження впливу акустичних фононів на різноманітні фізичні властивості наноплівок дийодиду свинцю. Зокрема, це дає змогу оцінити температурні зміни термоелектричної ефективності наноплівок різної товщини, оскільки їхня теплопровідність визначається усередненою груповою швидкістю акустичних фононів [127].

Мета нашого дослідження, результати якого висвітлені у статті [169], полягала у встановленні залежностей середніх швидкостей кожної з гілок акустичних фононів у наноплівці $2H\text{-PbI}_2$ від її товщини та температури. Для цього, подібно до авторів статті [113], нами здійснено термодинамічне усереднення групових швидкостей обмежених фононів кожної з поляризацій $\alpha = \{sh, SA, AS\}$, записавши середні значення як

$$\bar{v}^\alpha(T) = \frac{\sum_n \int_{\omega_{n,\min}}^{\omega_{n,\max}} \frac{v_n^\alpha g_n^\alpha(\omega)}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T}) - 1} d\omega}{\sum_n \int_{\omega_{n,\min}}^{\omega_{n,\max}} \frac{g_n^\alpha(\omega)}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T}) - 1} d\omega}, \quad (4.8)$$

де $g_n^\alpha(\omega)$ – щільність частотного розподілу відповідних коливних станів, заселеність яких при кожному значенні температури T визначається законом розподілу Бозе-Ейнштейна.

Видно, що для розрахунку температурних залежностей середніх значень швидкостей необхідно виконувати інтегрування за змінною ω – частотою коливань у межах кожної з підзон $\omega_{n,\min} \leq \omega \leq \omega_{n,\max}$, а це потребує знання залежності $v_n(\omega)$. Маючи аналітичні залежності частот і групових швидкостей від величини хвильового вектора q , нами здійснено перехід від інтегрування за змінною ω до інтегрування з змінною q . Для цього у якості $g_n^\alpha(\omega)$ було використано щільність розподілу фононних станів у 2D-кристалі, визначену в моделі Дебая

$$g_n^\alpha(\omega) = \frac{S_0}{2\pi} \frac{\omega_n^\alpha(q)}{(v_n^\alpha(q))^2} = \frac{S_0}{2\pi} \frac{\omega_n^\alpha(q)}{v_n^\alpha(q)} \left(\frac{d\omega_n^\alpha(q)}{dq} \right)^{-1} \quad (0 \leq q \leq q_D), \quad (4.9)$$

а також зв'язок групової швидкості та частоти, нами здійснено перехід до інтегрування за змінною q

$$\bar{v}^\alpha(T) = \frac{\sum_n \int_0^{q_D} \frac{\omega_n^\alpha(q)}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_n^\alpha(q)}{k_B T}\right) - 1} dq}{\sum_n \int_0^{q_D} \frac{\omega_n^\alpha(q)}{v_n^\alpha(q) \cdot [\exp\left(\frac{\hbar\omega_n^\alpha(q)}{k_B T}\right) - 1]} dq}, \quad (4.10)$$

де S_0 – площа елементарної комірки 2D-структури, k_B – стала Больцмана, а q_D – Дебаївський радіус комірки Вігнера-Зейтца 2D-структури.

Отримана таким чином формула (4.10) дає змогу досліджувати залежності середніх значень групових швидкостей акустичних фононів кожного типу поляризації, що поширюються у наноплівці, від її товщини d та температури T .

Використовуючи знайдені нами вирази для дисперсійних залежностей частот і групових швидкостей, а також значення наведених у другому розділі

параметрів дийодиду свинцю $2H$ -політипу, що необхідні для їх обчислення, нами досліджено характер залежності середніх швидкостей акустичних фононів у наноплівці дийодиду свинцю від її товщини d та температури T . При цьому бралось до уваги, що примітивна комірка $2H\text{-PbI}_2$ будується на трійці базисних векторів $(\sqrt{3}/2a, -a/2, 0)$, $(0, a, 0)$, $(0, 0, c)$ [173], звідки визначено $q_D = \sqrt{\frac{8\pi}{\sqrt{3}}} \frac{1}{a_0}$, а товщина наноплівки визначається, як і у попередніх розділах, кількістю шарових пакетів N ($d = Nc_0$).

Зауважимо, що практичне використання формули (4.10) та подібних до неї виразів для обчислення ґраткової теплопровідності спряжене з деякими складностями обчислень. По-перше, використана нами модель пружного континууму передбачає існування нескінченної кількості мод ($n = 1, 2, \dots$) фононних станів кожної поляризації, а тому виникає необхідність їх обмеження – «обрізання спектру акустичних фононів» [113]. По-друге, підінтегральні вирази в інтегралах, що містяться у знаменнику формули (4.10), мають особливість у точці $q = 0$ оскільки в ній усі $v_{n \neq 0}^\alpha = 0$, тому їх слід обчислювати наближено як

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{\delta}^{q_D} \frac{\omega_n^\alpha(q)}{v_n^\alpha(q) \cdot [\exp(\frac{\hbar \omega_n^\alpha(q)}{kT}) - 1]} dq.$$

Вибір кількості доданків у сумах типу тих, що містяться у (4.10), здійснювався нами з міркувань можливості збудження такої кількості станів n відповідної моди при даному значенні температури, щоби при вибраному значенні δ абсолютна похибка обчислень не перевищувала 5%.

Результати відповідно виконаних розрахунків подані на рис. 4.1–4.3, аналіз яких свідчить, що загальною для фононів усіх поляризацій є тенденція до зменшення величин середніх швидкостей зі зменшенням товщини наноплівки та їх нелінійного зростання при збільшенні температури. Величина і швидкість указаних змін різна для фононів різної поляризації, що пояснюється

відмінністю напружень, викликаних відповідними деформаціями кристалічної ґратки. Зокрема, помітні зміни розрахованих при фіксованому значенні $T = 300$ К величин середніх швидкостей у наноплівці, порівняно з їх значення ми у масивному кристалі $2H\text{-PbI}_2$, починаються при зменшенні їхньої товщини нижче 7,68 нм у випадку фоновів *shear*-поляризації (рис. 4.1; $N = 11$).

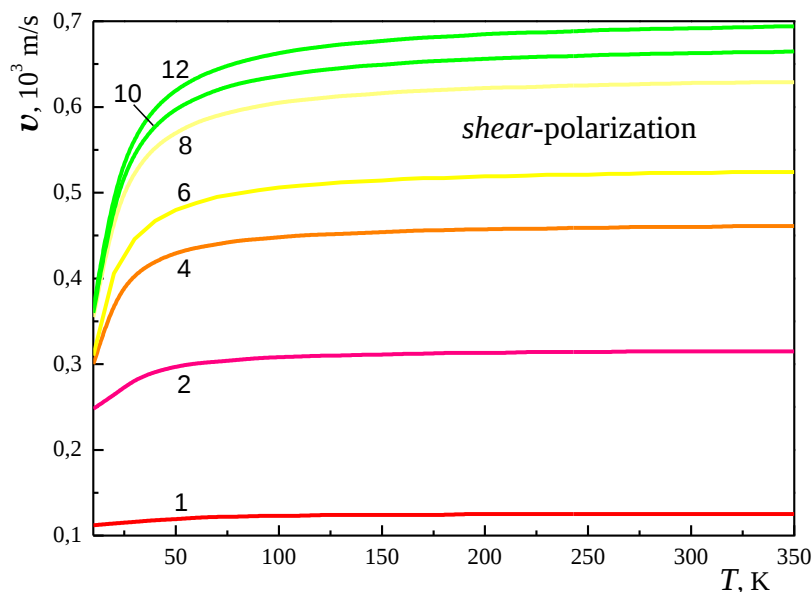


Рис. 4.1. Температурні залежності середніх швидкостей поширення хвиль зсуву в наноплівках товщиною в N (указана числом біля кривої) шарових пакетів $2H\text{-PbI}_2$

Для фоновів *SA*- та *AS*-поляризації вони починаються при значеннях товщини наноплівки менших, ніж 21 нм (рис. 4.1, 4.2; криві $N = 30$). При цьому в наноплівці, що складається з одного шарового пакета ($N = 1$, товщина 0,698 нм) швидкість фоновів *shear*-поляризації менша від її значення у масивному кристалі $2H\text{-PbI}_2$ приблизно в 5,6 раз; у випадку фоновів *SA*- та *AS*-поляризацій аналогічні зменшення становлять, відповідно, 27 та 23,4 раз.

Згідно результатів цих обчислень, швидкість температурних змін середніх швидкостей фоновів усіх типів при збільшенні температури спадає. Суттєві (понад 10%) зміни середньої швидкості поширення фоновів *shear*-поляризації можливі при температурах, нижчих 50 К, а фоновів *SA*- та *AS*-поляризацій – нижче 150 і 90 К, відповідно (див. рис. 4.2).

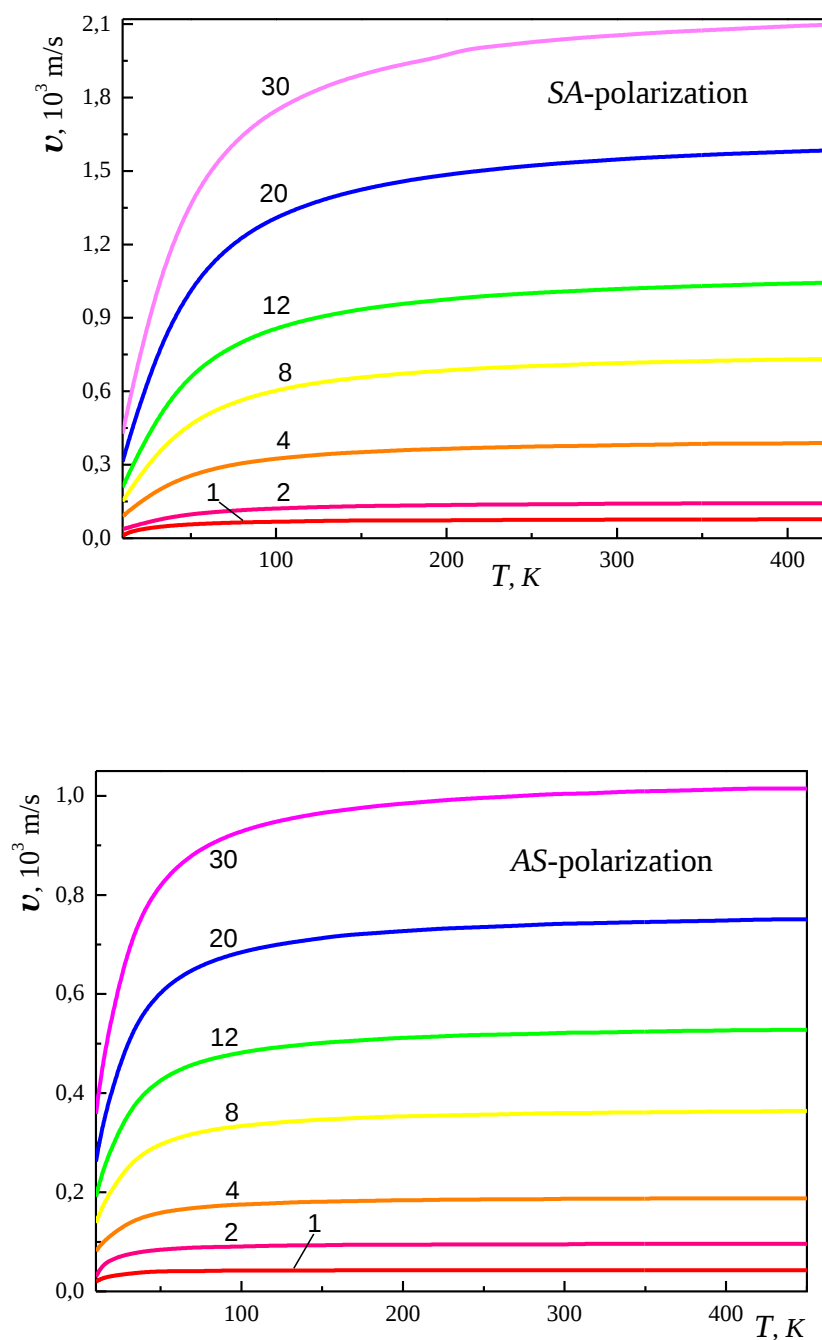


Рис. 4.2. Температурні залежності середніх швидкостей дилатаційних (SA) і флексуральних (AS) фононів у наноплівках товщиною в N (указана числом біля кривої) шарових пакетів $2H\text{-PbI}_2$

Згідно наведених на цих рисунках результатів, 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. Зменшенням товщини наноплівки можна досягти зменшення швидкості поширення фононів, залежно від їх поляризації та температури, у разі для фононів *shear*-поляризації та в десятки разів – для SA- та AS-поляризацій.

Температурні залежності швидкостей поширення фононів нелінійні – в області низьких температур (нижче 150, 90 і 50 К для фононів SA- , AS- та *shear*-поляризації, відповідно) суттєво зростаючі, а при більш високих температурах – практично незмінні.

Наявність указаних залежностей може бути використана для створення термоелектричних пристроїв на основі наноплівок $2H-PbI_2$ з бажаними властивостями завдяки можливості керування тепловими потоками в них. Адже швидкість теплових потоків визначається, зокрема і швидкістю поширення акустичних фононів, що регулюється відповідним підбором товщини наноплівки.

4.3. Роль складових спектра акустичних фононів у формуванні теплофізичних властивостей наноплівок дийодиду свинцю

Вплив акустичних фононів на теплові властивості наноплівки можливий оскільки теплообмін в них здійснюється в основному за рахунок фононів цього типу. Спектри ж частот і групових швидкостей таких структур суттєво перебудовуються при зміні їхньої товщини. Зокрема, це приводить до зменшення середніх швидкостей акустичних фононів і, як наслідок, зменшує їхню теплопровідність [122, 123]. Природно, що при цьому зазнають змін також і інші їх властивості. Отже, відповідним підбором розміру можна одержувати наноструктури з необхідними теплофізичними та іншими властивостями, тобто, вирішувати задачі фононої інженерії.

Використовуючи представлені у другому розділі дисперсійні залежності частот і швидкостей складових спектра акустичних фононів у наноплівках заданої товщини, нами досліджені температурні залежності коефіцієнта

теплопровідності таких структур [170]. Для цього нами використана формула (4.4) та взято до уваги наступні особливості наноплівки дийодиду свинцю.

По-перше, особливістю структури шаруватого напівпровідника PbI_2 є те, що в напрямку росту його шарів утворюються практично плоскі поверхні без обірваних зв'язків [174]. Через низьку щільність дефектів поверхні квазідвовимірних структур PbI_2 практично ідеально гладкі [142], а завдяки високій рухливості носіїв вони характеризуються високою електропровідністю, зумовленою активацією домішкової провідності акустичними фононами [101]. 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 [165]. У прийнятих тут позначеннях їх подаємо у вигляді

$$\frac{1}{\tau_N(\omega_n^{SA}(q))} = \frac{k_B^3 \gamma_{SA}^2 V_0}{\hbar^2 M (\bar{v}_n^{SA})^5} (\omega_n^{SA}(q))^2 T^3, \quad (4.11)$$

$$\frac{1}{\tau_N(\omega_n^{AS/sh}(q))} = \frac{k_B^4 \gamma_{AS/sh}^2 V_0}{\hbar^3 M (\bar{v}_n^{AS/sh})^5} \omega_n^{AS/sh}(q) T^4, \quad (4.12)$$

$$\frac{1}{\tau_U(\omega_n^\alpha(q))} = \frac{\hbar \gamma_\alpha^2 V_0}{M \theta_{D,\alpha} (\bar{v}_n^\alpha)^2} (\omega_n^\alpha(q))^2 T \cdot \exp\left(-\frac{\theta_D^\alpha}{3T}\right) \quad (\alpha = sh, SA, AS), \quad (4.13)$$

а у випадку розсіювання на точкових дефектах –

$$\frac{1}{\tau_{imp}(\omega_n^\alpha(q))} = A(\omega_n^\alpha(q))^4. \quad (4.14)$$

Тут k_B і $\hbar$ – відповідно, стала Больцмана і наведена стала Планка; γ_α , θ_D^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 [165].

Згідно правила Матіссена подаємо повний час релаксації у вигляді

$$\frac{1}{\tau_c(\omega_n^\alpha(q))} = \frac{1}{\tau_N(\omega_n^\alpha(q))} + \frac{1}{\tau_U(\omega_n^\alpha(q))} + \frac{1}{\tau_{imp}(\omega_n^\alpha(q))}, \quad (4.15)$$

та підставляємо його у (4.4), що дає змогу обчислити коефіцієнт ґраткової теплопровідності κ_L .

На рис. 4.3 наведені результати виконаних нами у рамках обраних наближень розрахунків коефіцієнта теплопровідності, що визначається розсіюваннями акустичних фононів усіх з гілок спектра, на прикладі наноплівки дийодиду свинцю політипу $2H\text{-PbI}_2$, усереднена маса якого $M = 153,56$ а.о.м., а атомний об'єм $V_0 = \sqrt{3}a^2c/6$ [124].

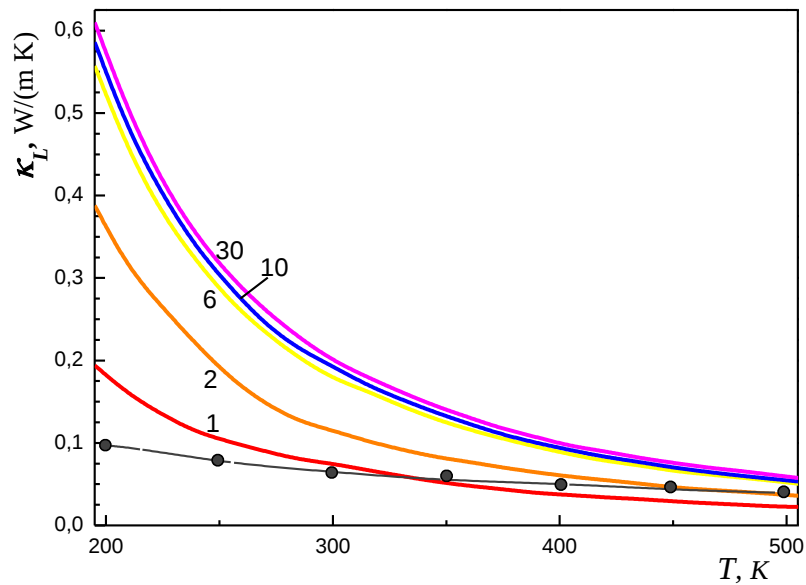


Рис. 4.3. Температурні залежності сумарного коефіцієнта теплопровідності кристалічної ґратки наноплівки товщиною в N (указане числом біля відповідної кривої) шарових пакетів $2H\text{-PbI}_2$.

Лінія —●— побудована за даними [101]

З метою визначення ролі кожної з гілок спектра були розраховані значення складових коефіцієнта теплопровідності $\kappa_L = \kappa_L^{SA} + \kappa_L^{AS} + \kappa_L^{sh}$,

спричиненої розсіюванням фононів SA-, AS- (рис. 4.4) та *shear*-поляризації (рис. 4.5). Значення необхідних для цього параметрів A , γ_α і θ_D^α оцінювалися нами наступним чином.

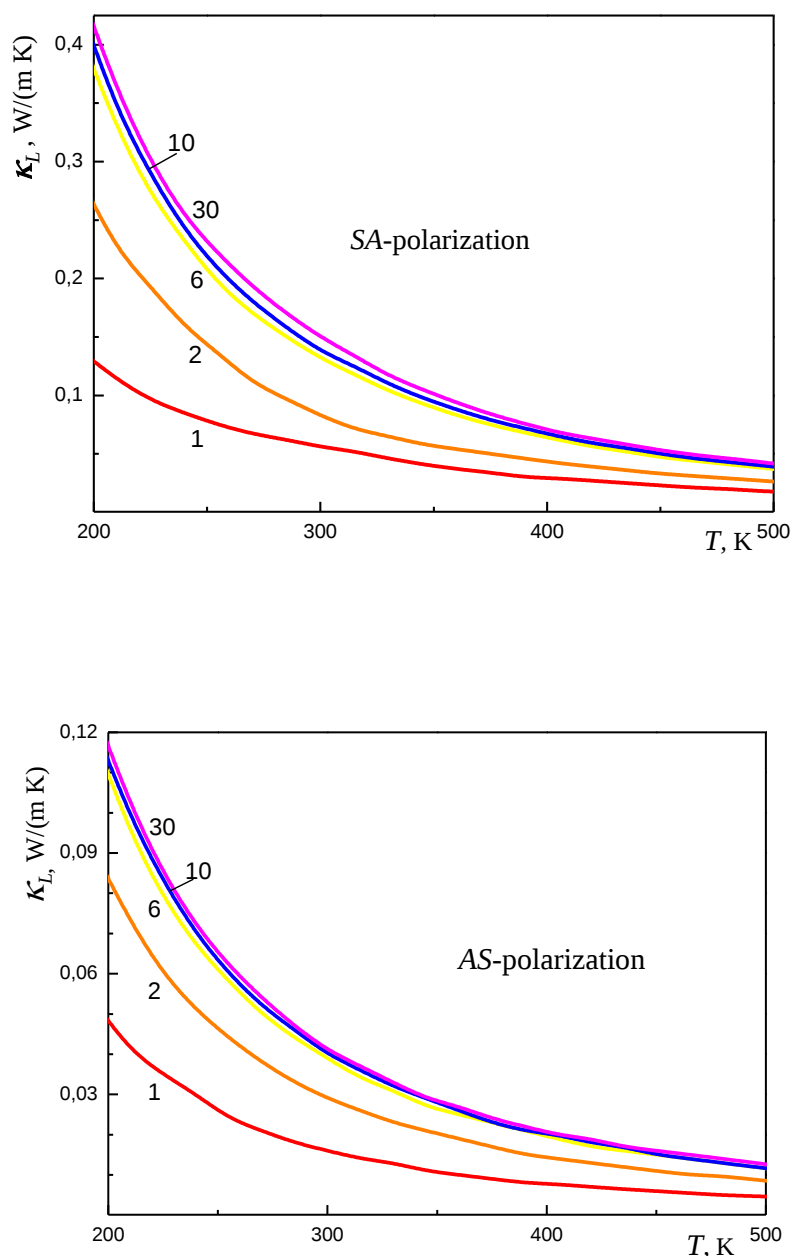


Рис. 4.4. Температурні залежності коефіцієнта ґраткової теплопровідності, контрольованої розсіюванням дилатаційних (SA) та флексуральних (AS) фононів у наноплівках товщиною в N шарових пакетів $2H\text{-PbI}_2$

Інтенсивність розсіювання іонами домішок A визначається їх концентрацією. Відома оцінка цієї величини для кристалів Si – $1,32 \cdot 10^{-45} \text{ c}^3$

[165, 176] та близьке до неї значення $(1,1 \dots 1,35) \cdot 10^{-45} \text{ с}^3$ для GaAs [177]. З урахуванням наявності значної кількості власних структурних дефектів у кристалічній ґратці дийодиду свинцю, у тому числі й дефектів Шотткі (пари катіонних і йонних вакансій), які обумовлюють іонну провідність кристалу [97], а також присутності в ньому чужорідних домішкових атомів, нами для оцінки часу релаксації на них акустичних фононів у $2H\text{-PbI}_2$ використано значення $A = 2 \cdot 10^{-44} \text{ с}^3$.

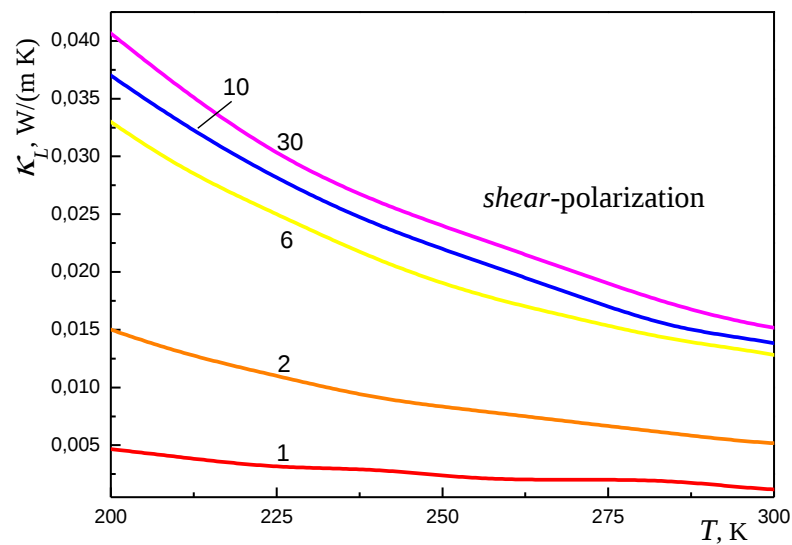


Рис. 4.5. Температурні залежності ґраткової теплопровідності, контрольованої розсіюванням хвиль зсуву

Параметр Грюнайзена виражається через термодинамічні параметри кристалу [178] – об’ємний коефіцієнт термічного розширення α_v , питому теплоємність при сталому тиску c_p та швидкість поширення звуку в середовищі

$$\gamma = \alpha_v v^2 / c_p. \quad (4.16)$$

Для його обчислення нами в якості параметрів α_v і c_p використані значення $108 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [179] та $170,7 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$ [152], виміряні у масивних кристалах дийодиду свинцю при температурі 300 K; швидкість v поширення фононів кожного типу поляризації $\alpha = \{sh, SA, AS\}$ оцінювалася величиною швидкості акустичних фононів у масивному кристалі – v_{LA} , v_{TA_1} чи v_{TA_2} , відповідно.

Температура Дебая θ_D^α для кожної гілки фононного спектра приймалася рівною найбільшому значенню $\omega_{n,\max}^\alpha$ частоти коливного стану з квантовим числом n , що береться до уваги при заданій товщині наноплівки.

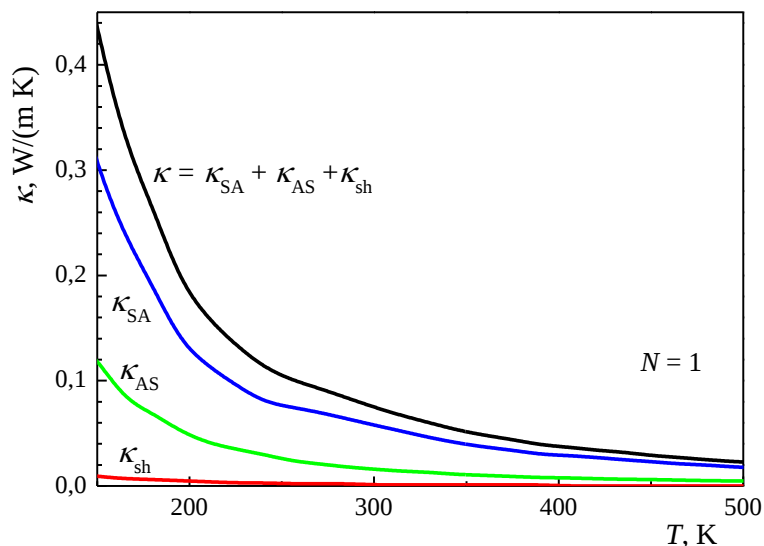


Рис. 4.6. Температурні залежності парціальних внесків кожної з гілок фононного спектра до ґраткової теплопровідності моношарового 2H-PbI₂

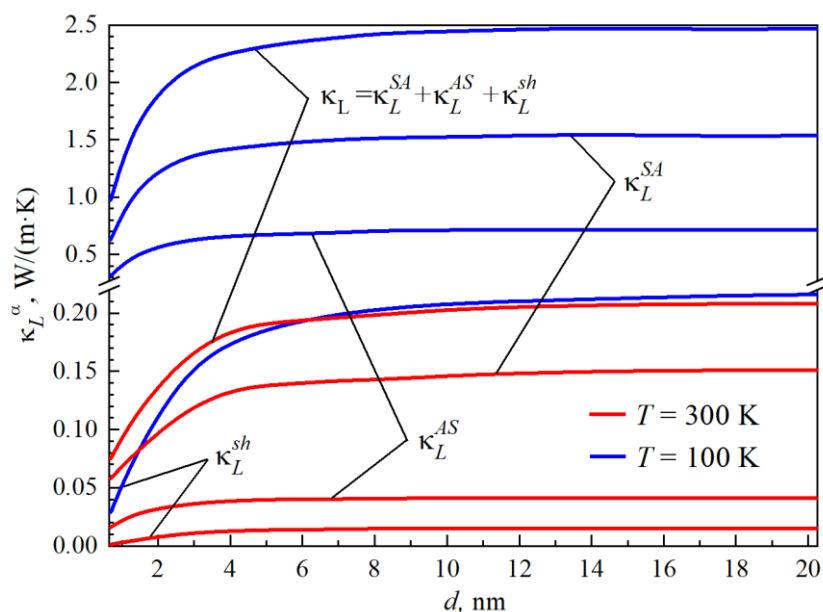


Рис. 4.7. Залежності коефіцієнта теплопровідності кристалічної ґратки κ_L та його складових від товщини наноплівки 2H-PbI₂

Аналіз здійсненого таким чином результатів комп'ютерного моделювання залежності коефіцієнта ґраткової теплопровідності від

температури (рис. 4.3–4.6) і товщини (рис. 4.7) наноплівки 2H-PbI_2 показав, що процеси Umklapp-розсіювання фононів будь-якої поляризації дають найбільший внесок у значення коефіцієнта ґраткової теплопровідності κ_L ($\kappa_{L,U} > \kappa_{L,imp} > \kappa_{L,N}$). При цьому внесок нормального механізму фонон-фононного розсіювання не перевищує 0,5% від внеску Umklapp-процесів за будь-яких значень товщини і температури наноплівки, парціальний внесок від розсіювання на іонізованих домішках становить 2...30% від величини $\kappa_{L,U}$, залежно від товщини наноплівки і поляризації фононів.

Результати розрахунків, представлених на рисунках 4.4–4.6, також показують, що величини парціальних складових κ_L^{AS} і κ_L^{sh} коефіцієнта ґраткової теплопровідності, залежно від товщини і температури наноплівки, набувають значень, відповідно, у 2,6...3,8 та 10...27,5 раз менших, ніж κ_L^{SA} . Це означає, що на відміну від теплоємності, ентропії та вільної енергії, величини яких контролюються переважно фононами поперечних *AS* і *shear*-поляризацій, домінуючим чинником у формуванні властивості теплопровідності наноплівок дийодиду свинцю будь-якої товщини виявляються процеси розсіювання поздовжніх фононів (*SA*-поляризації). Зменшення товщини наноплівки приводить до зменшення парціальних складових, а тому і сумарного значення коефіцієнта ґраткової теплопровідності (рис. 4.6, 7). При цьому залежність $\kappa_L(d)$ нелінійна – чим тонша плівка, тим більша швидкість зміни коефіцієнта теплопровідності.

У околі кімнатної температури коефіцієнт ґраткової теплопровідності наноплівок 2H-PbI_2 стрімко зменшується за нелінійним законом (див. рис. 4.3). Так, при збільшенні температури від 200 до 500 К в ультратонких (товщиною до $N = 6$ шарових пакетів 2H-PbI_2) наноплівках його величина зменшується у 4, а при більших значеннях N – майже у 6 разів. При температурах понад 500 К коефіцієнт теплопровідності κ_L , як і швидкості поширення фононів, практично не змінюються.

Зазначимо також, що наведені тут результати узгоджуються з даними ін-

ших авторів. Так, згідно наших розрахунків, при збільшенні температури від 300 до 500 К коефіцієнт теплопровідності кристалічної ґратки моношарового $2H\text{-PbI}_2$ зменшується від 0,096 до 0,04 Вт/(м·К), що узгоджується з даними, наведеними у статті [101] (див. рис. 4.3) та значенням 0,052 Вт/(м·К), обчисленим «з перших принципів» авторами [124]. Розбіжності результатів, отриманих нами і вказаних тут статтях, може бути пов'язана з використанням різних наборів параметрів розрахунку.

Водночас, за даними експериментальних вимірювань [110] коефіцієнт теплопровідності кристалічної ґратки масивного дийодиду свинцю значно перевищує отримані нами значення для наноплівки на його основі. Так, його значення, виміряне для напрямку, що відповідає площинам шарових пакетів, при температурі 300 К становить 0,681 Вт/(м·К), а при її збільшенні також стрімко зменшується до 0,391 Вт/(м·К) при 497,5 К.

Отримані результати розрахунку теплоємності у наноплівках різної товщини були використані нами [171, 172] для оцінки ще однієї важливої кількісної характеристики теплових процесів у наноплівках дийодиду свинцю – коефіцієнта термодифузії.

У таблиці 4.1 наведені результати комп'ютерного моделювання залеж-

Таблиця 4.1. Розраховані значення коефіцієнта термодифузії k (у одиницях $10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$) наноплівок товщиною в N шарів PbI_2 та їх порівняння з даними [109, 151]

$T, \text{ К}$	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
[110] (16мм) (екстраполяція)	-	0,561	0,300	0,188	0,152	0,124	-
[152] (200 мкм)	-	-	$2,48 \pm 0,2$	-	-	-	-
[152] (250 мкм)	-	-	$2,5 \pm 0,04$	-	-	-	-

ності коефіцієнта термодифузії наноплівки дийодиду свинцю від їх товщини (N) та температури T . Для цього був використаний зв'язок коефіцієнтів теплопровідності, термодифузії та теплоємності, що визначається формулою (4.7), а також обчислені вище значення цих величин. Видно, що подібно до інших досліджуваних тут величин, коефіцієнт термодифузії нелінійно зростає при збільшенні товщини наноплівки, проте зменшується при збільшенні температури. Швидкість цих змін суттєва у випадку надтонких (до 8 шарів PbI_2) наноплівки і не надто високих (до 400 K) температур.

Очевидно, що найбільший внесок у величину коефіцієнта термодифузії дають поздовжні фонони (SA -поляризація), оскільки саме вони відіграють визначальну роль у формуванні величини коефіцієнта теплопровідності κ_L , а внесок їх у величину теплоємності найменший з-поміж усіх гілок спектра акустичних фононів при тому, що $k \sim \kappa_L/c_V$.

Порівняння отриманих нами значень коефіцієнта термодифузії з даними інших авторів можливе тільки для випадку плівок $2H\text{-PbI}_2$ товщиною понад 14 нм ($N \geq 20$) через відсутність такої інформації для надтонких НП. Наведені у авторах [150] значення величини коефіцієнта термодифузії плівок дийодиду свинцю товщиною 200 та 250 мкм, встановлені на основі даних фото-акустичної спектроскопії при 300 K, на порядок перевищує дані наших розрахунків. Водночас, його значення, виміряні авторами роботи [110] методом Laser Flash Analysis у кристалах міліметрової товщини, досить непогано узгоджуються з ними (див. табл. 4.1).

4.4. Роль складових спектра акустичних фононів у формуванні термоелектричних властивостей наноплівки дийодиду свинцю

Нарешті, скориставшись значеннями S і σ , обчисленими у [101] для моношарового дийодиду свинцю при різних температурах, поклавши $L = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ B}^2/\text{K}^2$ та використовуючи наведені вище температурні залежності коефіцієнта теплопровідності, була зроблена оцінка величини термоелектричної добротності (4.1). Одержані значення ZT у випадку

моношарової наноплівки $2H\text{-PbI}_2$, легованої домішками донорного (акцепторного) типу з концентрацією $1,9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, коефіцієнт Зеєбека у яких, згідно даних указаної статті [101] в інтервалі температур 300–500 К становить 300–360 (415–425) мкВ/К, а питома електропровідність – 3000–4000 (50–250) См/м, наведені у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2. Оцінка величини термоелектричної 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 [101]	1	1,33	1,67	2,33
ZT_h	наші розрахунки	0,32	0,47	0,35	0,3
	дані [101]	0,4	0,47	0,33	0,23

Видно, що розраховані нами значення термоелектричної добротності моношарового дийодиду свинцю узгоджуються з даними цитованої тут статті [101], що підтверджує їхній прогноз щодо перспективності його використання для створення термоелектричних пристроїв, призначених для роботи в діапазоні кімнатних і більш високих температур.

Оскільки, за нашими розрахунками, коефіцієнт ґраткової теплопровідності наноплівок $2H\text{-PbI}_2$, товщиною до семи шарових пакетів ($d < 5 \text{ нм}$) при збільшенні температури понад 500 К наближається до значення, отриманого для моделі моношарової плівки і нами, і авторами [101] (див. рис. 4.3), то це дає підставу сподіватися також і на їхню придатність до використання в якості термоелектричних матеріалів. При цьому температурний діапазон прояву термоелектричних властивостей очевидно буде різним у наноплівках різної товщини через залежність від неї параметрів, що її визначають – κ , σ і S . Оскільки надійно встановлені значення σ і S для наноплівок $2H\text{-PbI}_2$ різної товщини на даний час відсутні, нами здійснена оцінка їх термоелектричної добротності ZT_e з використанням наведеного вище набору значень S і σ для моношарового дийодиду свинцю. Розрахунки, виконані на прикладі моделей наноплівок товщиною у 2 і 6 шарових пакетів $2H\text{-PbI}_2$, дають змогу оцінити

величину ZT_e значеннями 1,43 і 0,97 при температурі 400 К та 2,36 і 1,68 – при 500 К, відповідно.

Висновки до розділу 4

1. Встановлення дисперсійних залежностей частот і групових швидкостей акустичних фононів у наноплівках $2H-PbI_2$ будь-якої товщини дало змогу вперше обчислити характеристики термічно стимульованих і термоелектричних процесів у них – середніх швидкостей поширення фононів кожного типу, коефіцієнтів теплопровідності і термодифузії тощо – та дослідити характер їх залежності від товщини та температури.

Показано, що при зменшенні товщини наноплівки указані величини нелінійно спадають. Збільшення температури приводить до зростання середніх швидкостей фононів, а коефіцієнти теплопровідності та термодифузії навпаки – зменшуються. Швидкість таких змін найбільша у найтонших плівках і монотонно зменшується із збільшенням їхньої товщини. Така їх поведінка пояснюється залежністю частотних спектрів акустичних фононів, обмежених у наноплівці, від її товщини.

2. Найбільший внесок у значення коефіцієнта теплопровідності κ_L дають процеси Umklapp-розсіювання усіх типів фононів ($\kappa_{L,U} > \kappa_{L,imp} > \kappa_{L,N}$). За будь-яких значень товщини і температури наноплівки внесок нормального механізму фонон-фононного розсіювання у величину коефіцієнта теплопровідності не перевищує 0,5% від внеску Umklapp-процесів, а розсіювання на іонізованих домішках збільшує його на 2...30%, залежно від товщини наноплівки і поляризації фононів.

3. Домінуюча роль у формуванні величин коефіцієнтів теплопровідності та термодифузії наноплівок дийодиду свинцю належить дилатаційним фононам. Залежно від температури в ультратонких плівках їх внесок до величини коефіцієнта ґраткової теплопровідності може перевищувати парціальні внески флексуральних фононів у 2,6...3,8 разів, а хвиль зсуву – у 10...27,5 рази.

4. Величина коефіцієнта ґраткової теплопровідності наноплівки $2H-PbI_2$ зменшується при збільшенні температури за нелінійним законом. У околі кімнатної температури таке зменшення досить стрімке – в ультратонких (товщиною до $N = 6$ шарових пакетів $2H-PbI_2$) наноплівках величина такого зменшення становить 4, а для більших значень N – майже 6 разів. При температурах понад 500 К швидкість таких змін суттєво зменшується так що подальше підвищення температури практично не впливає на величину κ_L .

5. Температурні та розмірні зміни коефіцієнта термодифузії k аналогічні – найбільший внесок у його величину дають дилатаційні фоони. Причиною цього є те, що його величина визначається відношенням κ/c_V , а саме ці фоони відіграють визначальну роль у формуванні величини коефіцієнта теплопровідності, тоді як їх внесок у величину теплоємності – найменший. Тож, явища термодифузії, як і теплопровідності, визначаються переважно дилатаційними фоонами.

6. Оцінки термоелектричної добротності наноплівки $2H-PbI_2$ на основі результатів обчислення коефіцієнтів теплопровідності і термодифузії та наявних даних щодо величин питомої електропровідності σ і коефіцієнта Зеєбека у помірно легovanому моношаровому дийодиді свинцю показали, що перспективними для задач термоелектрики можуть бути не тільки моношарові наноплівки. Так, теплопровідність наноплівки товщиною у 2 і 6 шарових пакетів $2H-PbI_2$ з домішками донорного типу величина ZT_e оцінюється, відповідно, величиною 1,43 і 0,97 при температурі 400 К та 2,36 і 1,68 – при 500 К.

ВИСНОВКИ

1. Теоретичні дослідження спектрів акустичних фононів у квазідвовимірних кристалічних структурах зазвичай здійснюються у наближенні пружного континууму з використанням методів теорії пружності. Розв'язки рівнянь руху шукаються переважно методом скінченних різниць, що дає змогу отримати числові значення частот і групових швидкостей для дослідження фононного спектра таких структур. Отримані таким чином результати свідчать про суттєве уповільнення фононів у наноструктурах порівняно з масивними кристалами. Показано, що у випадку моношарового діїодиду свинцю це є причиною аномально низької його теплопровідності та підставою для припущення про його виняткові термоелектричні властивості. Проте, аналогічні дослідження властивостей наноплівки діїодиду свинцю більшої товщини на даний час відсутні у науковій літературі.

2. Нами уперше запропонований простий метод дослідження спектрів частот і групових швидкостей акустичних фононів у плоских квазідвовимірних кристалічних структурах (наноплівках), що базується на розвиненні амплітуд компонентів вектора зміщення атомів таких структур у ряд Фур'є. Це дало змогу отримати аналітичні вирази для дослідження дисперсійних залежностей частот і групових швидкостей фононів у наноплівках гексагональної симетрії будь-якої товщини.

3. Використовуючи отримані дисперсійні залежності частот і групових швидкостей акустичних фононів уперше розраховані середні швидкості їх поширення у наноплівках типу $2H-PbI_2$ різної товщини та температури. Показано, що при зменшенні товщини наноплівки швидкості поширення усіх типів акустичних фононів – дилатаційних (SA-поляризація), флексуральних (AS-поляризація) та хвиль зсуву (*shear*-поляризація) – нелінійно спадають. Збільшення температури спричиняє зростання цих величин. Швидкість таких змін найбільша в області низьких (близько 100 К, залежно від товщини наноплівки) температур і нелінійно зростає при збільшенні товщини. Це пояснюється розрідженням фононного спектра зі зменшенням товщини

наноплівки та зростанням заселеності станів при її нагріванні.

4. Уперше визначена роль кожної з гілок спектра акустичних фононів у формуванні термодинамічних функцій наноплівок $2H-PbI_2$ – молярної теплоємності C_V , ентропії S та вільної енергії Гельмгольца F . Показано, що їх величини визначаються переважно фононами поперечної (*shear*- та *AS*-поляризації), перші з яких дають дещо більший внесок у значення C_V , S і F , а кожна з них – у разі більший (величина залежить від виду функції), ніж дилатаційні фонони.

5. Уперше досліджена роль кожної з гілок спектра акустичних фононів у процесах теплопровідності та термодифузії у наноплівках $2H-PbI_2$. Обчислені їхні парціальні внески у значення коефіцієнтів теплопровідності та термодифузії наноплівок $2H-PbI_2$ різної товщини при різних значеннях температури. Показано, що домінуюча роль у формуванні цих величин належить дилатаційним фононам. Залежно від температури в ультратонких плівках їх внесок до величини коефіцієнта ґраткової теплопровідності може перевищувати парціальні внески флексуральних фононів у 2,6...3,8 разів, а хвиль зсуву – у 10...27,5 рази.

Величина коефіцієнта ґраткової теплопровідності наноплівок $2H-PbI_2$ зменшується при збільшенні температури за нелінійним законом – стрімко в області кімнатної і нижчих температур, але істотно повільніше при більш високих температурах. Швидкість зміни також нелінійно змінюється і при змінах товщини наноплівки. Так, при збільшенні температури від 200 до 500 К в ультратонких (до 5 нм) наноплівках його величина зменшується у 4, а при більших значеннях товщини – майже у 6 разів. При температурах понад 500 К коефіцієнт теплопровідності κ_L , як і швидкості поширення фононів, практично не змінюються, набуваючи значень тим менших, чим тонша плівка.

6. Застосована методика обчислення термодинамічних і термоелектричних характеристик дала змогу оцінити термоелектричну добротність наноплівок $2H-PbI_2$ довільної товщини. Уперше показано, що придатними для створення термоелектричних пристроїв можуть бути наноплівки дийодиду свинцю не

лише моношарової, але й більшої товщини, оскільки величина термодинамічної добротності наноплівки товщиною у 2 (6) шарових пакетів $2H-PbI_2$ з домішками донорного типу помірної концентрації ($1,9 \cdot 10^{12}$ на 1 см^2 шарового пакета) оцінюється, відповідно, величиною 1,43 (0,97) при температурі 400 К та 2,3 (1,68) – при 500 К.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Tan C., Cao X., Wu X.J. et al. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials. *Chem. Rev.* 2017. Vol. 117, No. 9. P. 6225–6331.
2. Chang C., Chen W., Chen Y. et al. Recent progress on two-dimensional materials. *Acta Physica Chimica Sinica*. 2021. Vol. 37, No. 12. P. 2108017.
3. Twenty years of 2D materials. *Nature Physics*. 2024. Vol. 20. P. 1.
4. Zhuang J.H., Li Z., Liang Y. et al. Recent progress on two-dimensional materials: from emerging structures and synthesis approaches to electronic and sensing applications. *Chemical Engineering Journal*. 2025. Vol. 520. P. 166133.
5. Ткач М. В., Сеті Ю., Войцехівська О. М. Квазічастинки у наносистемах. Квантові точки, дроти і плівки. Чернівці : Книги-XXI, 2015. 368 с.
6. Ткач М. В., Крамар В. М. Електрон-фононна взаємодія і механізми перенормування електронного енергетичного спектра плоскої наноплівки. *Український фізичний журнал*. 2008. Т. 53, № 8. С. 812–820.
7. Ткач М. В., Крамар В. М. Температурний генезис дна основної зони енергій електрона у плоскій наноплівці. *Український фізичний журнал*. 2008. Т. 53, № 11. С. 1111–1119.
8. Крамар В. М., Ткач М. В. Екситон-фононна взаємодія і енергія екситона у напівпровідникових наноплівках. *Український фізичний журнал*. 2009. Т. 54, № 10. С. 1029–1037.
9. Savchuk A.I., Stolyarchuk I.D., Medynskiy S.V. et al. Two-dimensional and zero-dimensional structures of semimagnetic semiconductors prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*. 1998. Vol. 336, No. 1–2. P. 176–178.
10. Savchuk A.I., Stolyarchuk I.D., Medynskiy S.V. et al. Technological aspects of fabrication of semimagnetic semiconductor nanocrystals. *Materials Science and Engineering C*. 2001. Vol. 15, No. 1–2. P. 79–81.
11. Savchuk A.I., Stolyarchuk I.D., Savchuk S.A. et al. Structural, optical and magnetic characteristics of II–VI semiconductor nanocrystal–graphene hybrid nanostructures. *Physica Status Solidi C*. 2016. Vol. 13, No. 7–9. P. 518–521.

12. Boichuk V.I., Borusevych V.A. Influence of the parameter of the electron–phonon interaction on the energy spectrum of polarons in quasi-two-dimensional structures. *Ukrainian Journal of Physics*. 2006. Vol. 51, No. 2. P. 169–175.
13. Boichuk V.I., Borusevych V.A., Shevchuk I.S. Electronic polaron of the AlN/GaN/AlN double nanoheterostructure of hexagonal symmetry crystals. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2008. Vol. 10, No. 6. P. 1357–1364.
14. Kudrynskyi Z.R., Bakhtinov A.P., Kovalyuk Z.D. et al. Fabrication and characterization of PbSe nanostructures on van der Waals surfaces of GaSe layered semiconductor crystals. *Nanotechnology*. 2015. Vol. 26, No. 46. P. 465601.
15. Balakrishnan N., Staddon C.R., Smith E.F., Kovalyuk Z.D. et al. Quantum confinement and photoresponsivity of β -In₂Se₃ nanosheets grown by physical vapour transport. *2D Materials*. 2016. Vol. 3, No. 2. P. 025030.
16. Litovchenko V.G., Zuev V.A., Korbutyak D.V. et al. Optical and luminescent properties of ion-implanted films. *Thin Solid Films*. 1980. Vol. 66, No. 3. P. 255–259.
17. Litovchenko V.G., Korbutyak D.V. The parameters of quasi-two-dimensional electron–hole plasma stimulated by laser radiation. *Surface Science*. 1986. Vol. 170, No. 1–2. P. 671–675.
18. Zayachuk D.M., Slynko V.E., Csik A. Growth of surface micro- and nanostructures during profiling of PbTe crystals by Ar plasma. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, No. 5. P. 05034.
19. Zayachuk D.M., Strukhlyak N., Krukovsky S. et al. GaAs thin films grown by LPE under influence of Yb impurity. *GAAS 2004: Proceedings of the 12th European Gallium Arsenide and Other Compound Semiconductors Application Symposium* (Amsterdam, 11–12 October 2004). London : Horizon House, 2004. P. 295–298.
20. Заячук Д. М. Нанотехнології і наноструктури. Львів : Львівська політехніка, 2009. 580 с.
21. Saliy Y.P., Nykyruy L.I., Yavorskyi R.S., Adamiak S. The surface morphology of CdTe thin films obtained by open evaporation in vacuum. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, No. 5. P. 05016.

22. Yavorskyi R., Saliy Y., Nykyruy L. et al. Thermally evaporated CdTe thin films on glass and (100) silicon substrates for solar cells applications. *Applied Nanoscience*. 2023. Vol. 13. P. 7275–7287.
23. Tsakalakos T. Nanostructures and nanotechnology: perspectives and new trends. In: *Nanostructures: Synthesis, Functional Properties and Applications*. NATO Science Series. 2003. Vol. 128. P. 1–36.
24. Поплавко Ю. М. Фізика твердого тіла. Т. 2: Діелектрики, напівпровідники, фазові переходи. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017. 379 с.
25. Sutter P., Lahiri J., Zahl P. et al. Scalable synthesis of uniform few-layer hexagonal boron nitride dielectric films. *Nano Letters*. 2013. Vol. 13, No. 1. P. 276–281.
26. Glavin N.R., Jespersen M.L., Check M.H. et al. Synthesis of few-layer, large-area hexagonal boron nitride by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*. 2014. Vol. 572. P. 245–250.
27. Reina A., Jia X., Ho J. et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Letters*. 2009. Vol. 9, No. 1. P. 30–35.
28. Song L., Ci L., Lu H. et al. Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers. *Nano Letters*. 2010. Vol. 10, No. 8. P. 3209–3215.
29. Lee Y.H., Zhang X.Q., Zhang W. et al. Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition. *Advanced Materials*. 2012. Vol. 24, No. 17. P. 2320–2325.
30. Shi Y.M., Li H.N., Li L.J. Recent advances in controlled synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenides via vapour deposition techniques. *Chemical Society Reviews*. 2015. Vol. 44, No. 9. P. 2744–2756.
31. Ji Q.Q., Zhang Y., Zhang Y.F., Liu Z.F. Chemical vapor deposition of group-VIB metal dichalcogenide monolayers. *Chemical Society Reviews*. 2025. Vol. 44, No. 9. P. 2587–2602.
32. Cho A., Arthur J. Molecular beam epitaxy. *Progress in Solid State Chemistry*. 1975. Vol. 10, No. 3. P. 157–191.

33. Stringfellow G.B. *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*. London ; New York : Academic Press, 1989. 394 p.
34. Krysa A.B., Roberts J.S., Green R.P. et al. MOVPE-grown quantum cascade lasers operating at ~ 9 μm wavelength. *Journal of Crystal Growth*. 2004. Vol. 272, No. 1–4. P. 682–685.
35. Son J.S., Yu J.H., Kwon S.G. et al. Colloidal synthesis of ultrathin two-dimensional semiconductor nanocrystals. *Advanced Materials*. 2011. Vol. 23, No. 28. P. 3214–3219.
36. Vaughn D.D., In S.-I., Schaak R.E. A precursor-limited nanoparticle coalescence pathway for tuning nanosheet thickness. *ACS Nano*. 2011. Vol. 5, No. 11. P. 8852–8860.
37. Mahler B., Hoepfner V., Liao K., Ozin G.A. Colloidal synthesis of WS_2 nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*. 2014. Vol. 136. P. 14121–14127.
38. Tan C., Zhang H. Wet-chemical synthesis of two-dimensional nanomaterials. *Nature Communications*. 2015. Vol. 6. P. 7873.
39. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004. Vol. 306, No. 5696. P. 666–669.
40. Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F. et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*. 2005. Vol. 102, No. 30. P. 10451–10453.
41. Li H., Wu J., Yin Z.Y., Zhang H. Preparation and applications of MoS_2 nanosheets. *Accounts of Chemical Research*. 2014. Vol. 47, No. 4. P. 1067–1075.
42. Coleman J.N., Lotya M., O'Neill A. et al. Two-dimensional nanosheets by liquid exfoliation. *Science*. 2011. Vol. 331, No. 6017. P. 568–571.
43. Nicolosi V., Chhowalla M., Kanatzidis M.G. et al. Liquid exfoliation of layered materials. *Science*. 2013. Vol. 340, No. 6139. P. 1226419.
44. Myroniuk L.A., Myroniuk D.V., Maistruk E.V. et al. Mechanical exfoliation of graphite to graphene. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2023. Т. 14, № 2. С. 230–236.

45. Zhang H. Ultrathin two-dimensional materials. *ACS Nano*. 2015. Vol. 9, No. 10. P. 9451–9469.
46. Kovalenko M.V., Manna L., Cabot A. et al. Prospects of nanoscience with nanocrystals. *ACS Nano*. 2015. Vol. 9, No. 2. P. 1012–1057.
47. Gautam V., Verma S.K., Singh R. Quasi-2D material based heterostructure devices. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2024. Vol. 57, No. 44. P. 443002.
48. Lukiyanets B.A., Matulka D.V. Quasi-2D crystals as electrode material. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2024. Vol. 25, No. 4. P. 750–756.
49. Ramezani M.M., Leenaerts O., Partoens B., Peeters F.M. Theory of graphene properties. In: *2D Materials for Nanoelectronics*. London ; New York : Taylor & Francis, 2016. P. 3–36.
50. Zhang Y., Zhang L., Zhou C. Review of chemical vapor deposition of graphene. *Accounts of Chemical Research*. 2013. Vol. 46, No. 10. P. 2329–2339.
51. Cheng R., Bai J., Zhou H. et al. High-frequency graphene transistors. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*. 2012. Vol. 109, No. 29. P. 11588–11592.
52. Robinson J.A., Hollander M., LaBella K. et al. Epitaxial graphene transistors: enhancing performance via hydrogen intercalation. *Nano Letters*. 2011. Vol. 11, No. 9. P. 3875–3880.
53. Schwierz F. Graphene transistors. *Nature Nanotechnology*. 2010. Vol. 5. P. 487–496.
54. Britnell L., Gorbachev R., Jalil R. et al. Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures. *Science*. 2012. Vol. 335, No. 6071. P. 947–950.
55. Schwierz F. Graphene transistors: status, prospects and problems. *Proceedings of the IEEE*. 2013. Vol. 101, No. 7. P. 1567–1584.
56. Robinson J.A., Weng X., Trumbull K. et al. Nucleation on epitaxial graphene on SiC (0001). *ACS Nano*. 2010. Vol. 4, No. 1. P. 153–158.
57. Petrone N., Meric I., Hone J., Shepard K.L. Graphene field-effect transistors with gigahertz-frequency power gain on flexible substrates. *Nano Letters*. 2013. Vol. 13, No. 1. P. 121–125.

58. Akinwande D., Petrone N., Hone J. Two-dimensional flexible nanoelectronics. *Nature Communications*. 2014. Vol. 5. P. 5678.
59. Wang Q.H., Kalantar-Zadeh K., Kis A. et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*. 2012. Vol. 7. P. 699–713.
60. Scalise E. Theoretical study of transition metal dichalcogenides. In: *2D Materials for Nanoelectronics*. London ; New York : Taylor & Francis, 2016. P. 141–162.
61. Eda G., Fujita T., Yamaguchi H. et al. Coherent atomic and electronic heterostructures of single-layer MoS₂. *ACS Nano*. 2012. Vol. 6, No. 8. P. 7311–7317.
62. Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J. et al. Single-layer MoS₂ transistors. *Nature Nanotechnology*. 2011. Vol. 6. P. 147–150.
63. Yin Z., Li H. et al. Single-layer MoS₂ phototransistors. *ACS Nano*. 2012. Vol. 6, No. 1. P. 74–80.
64. Usman A., Sattar A., Latif H., Raique M. Photonic and optoelectronic properties of layered semiconductors. *Applied Nanoscience*. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01508-6>
65. Lounis S.D., Runnerstrom E.L., Liordes A., Milliron D.J. Defect chemistry and plasmon physics of colloidal metal oxide nanocrystals. *Chemical Letters*. 2014. Vol. 5, No. 9. P. 1564–1574.
66. Tuba C.T. Synthesis of copper-doped nickel oxide thin films: structural and optical studies. *Chemical Physics Letters*. 2020. Vol. 738. P. 136884.
67. Orletskyi I., Koziarskyi I., Koziarskyi D., Mastruk E. Optical, electrical and gas sensing properties of MnCo₂O₄ thin films. In: *Nanomaterials: Applications & Properties: Proceedings of the 14th International Conference* (Riga, 2024).
68. Koziarskyi I.P., Mastruk E.V., Koziarskyi D.P. Optical properties of CuNiO₂ thin films. *Acta Physica Polonica A*. 2022. Vol. 142, No. 5. P. 607–610.
69. Jain J., Rathi A., Chaudhary P. III–V group elements and heterostructures for optoelectronics: a survey. In: *Flexible Electronics for Electric Vehicles*. Singapore : Springer, 2024. P. 293–303.

70. Chen Y., Liu K., Liu J. et al. Growth of 2D GaN single crystals on liquid metals. *Journal of the American Chemical Society*. 2018. Vol. 140, No. 48. P. 16392–16395.
71. Wang Z., Wang G., Liu X. Two-dimensional wide band-gap nitride semiconductor GaN and AlN materials. *Journal of Materials Chemistry C*. 2021. Vol. 9. P. 17201–17232.
72. Zaiter A. Development of aluminium nitride based materials and application to ultraviolet LEDs. *Materials Science Dissertation*. Université Côte d’Azur, 2023.
73. Weerasekara A., Matsik S., Rinzan M. et al. GaAs/AlGaAs heterostructure detector. *Optics Letters*. 2007. Vol. 32, No. 10. P. 1335–1337.
74. Hofstetter D., Baumann E., Giorgetta F.R. et al. AlN/GaN intersubband detector. *Applied Physics Letters*. 2008. Vol. 92, No. 23. P. 231104.
75. Lu W., Li N., Shen S.C. et al. Modeling of GaAs/AlGaAs quantum well infrared photodetector. In: *Proceedings of the International Conference on Infrared and Millimeter Waves*. Beijing, 2000. P. 37–39.
76. Liang L., Li K., Xiao C. et al. Vacancy-rich nanosheets for memory devices. *Journal of the American Chemical Society*. 2015. Vol. 137, No. 8. P. 3102–3108.
77. Kim E.K., Park J.S., Kim J.S. et al. Electrical characterization of GaAs/AlGaAs quantum wells. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2006. Vol. 45. P. 5478.
78. Gendron L., Carras M., Huynh A. et al. Quantum cascade photodetector. *Applied Physics Letters*. 2004. Vol. 85, No. 14. P. 2824–2826.
79. Martyniuk P., Rogalski A., Krishna S. Interband quantum cascade infrared photodetectors. *Physical Review Applied*. 2022. Vol. 17. P. 027001.
80. Balakrishnan N., Kudrynskyi Z.R., Kovalyuk Z.D. et al. From growth to exploitation of In_xSe_y nanostructures. 2017.
URL: <https://www.researchgate.net/publication/320068548> (дата звернення: 01.10.2025).
81. Balakrishnan N., Kudrynskyi Z.R., Smith E.F. et al. Engineering p–n junctions in InSe nanolayers. *2D Materials*. 2017. Vol. 4, No. 2. P. 025043.

82. Shi L., Li M. et al. Ultrafast electrochemical synthesis of In_xSe_y flakes. *Advanced Materials*. 2020. Vol. 32, No. 8. P. 1907244.
83. Wangyang P., Sun H., Zhu X. et al. Raman spectra of PbI_2 single crystal. *Materials Letters*. 2016. Vol. 168. P. 68–71.
84. Fan Q., Huang J., Dong N. et al. Liquid exfoliation of PbI_2 nanosheets. *ACS Photonics*. 2019. Vol. 6. P. 1051–1057.
85. Liu X., Ha S.T., Zhang Q. et al. Whispering gallery mode lasing in PbI_2 . *ACS Nano*. 2015. Vol. 9, No. 1. P. 687–695.
86. Sinha S., Zhu T. et al. Atomic structure of PbI_2 nanodisks. *Nature Communications*. 2020. Vol. 11. P. 823.
87. Pennelli D. Review of thermoelectric nanodevices. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2014. Vol. 5. P. 1268–1284.
88. Morkoç H. Nitride semiconductor devices. Cochrane : Wiley-VCH, 2013. 460 p.
89. Moustakas T.D., Paiella R. Optoelectronic devices of nitride semiconductors. *Reports on Progress in Physics*. 2017. Vol. 80. P. 106501.
90. Wide Bandgap Semiconductors / ed. by K. Takahashi, A. Yoshikawa, A. Sandhu. Springer, 2007. 460 p.
91. Sang L. Diamond as heat spreader for GaN devices. *Functional Diamond*. 2021. Vol. 1. P. 174–188.
92. Danilchenko B.A., Obukhov I.A. et al. Thermal conductivity of GaN crystals. *arXiv*. 2007.
93. Luo Z., Maassen J., Deng Y. et al. Thermal conductivity of black phosphorus. *Nature Communications*. 2015. Vol. 6.
94. Kariper İ. A. Structural, optical and porosity properties of CdI_2 thin film. *Journal of Materials Research and Technology*. 2016. Vol. 5, No. 1. P. 67–72.
95. Широкозонні шаруваті кристали та їх фізичні властивості / за ред. А. Б. Лисковича. Львів : Вища школа, 1982. 148 с.
96. Фурс Т. В., Гулай О. І., Шемет В. Я., Шваб'юк В. І. Технології одержання і властивості монокристалів PbI_2 . Луцьк : ЛНТУ, 2022. 148 с.

97. Фурс Т. В. Кристалічна структура і дефектність дийодиду свинцю. *Наукові нотатки*. 2015. Вип. 50. С. 232–237.
98. Yamamoto A., Nakahara H., Yano S. et al. Exciton dynamics in PbI_2 . *Physica Status Solidi B*. 2001. Vol. 224, No. 1. P. 301–305.
99. Savchuk A.I., Fediv V.I., Stolyarchuk I.D. et al. PbI_2 nanoparticles in polymer matrix. *Materials Science and Engineering C*. 2002. Vol. 19. P. 59–62.
100. Finlayson C.E., Sazio P.J. Photoluminescence of PbI_2 nanoparticles. *Journal of Physics D*. 2006. Vol. 39. P. 1477–1480.
101. Peng B., Mei H., Zhang H. et al. Thermoelectric efficiency in PbI_2 . *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2019. Vol. 6. P. 920–928.
102. Dou L., Wong A.B., Yu Y. et al. Atomically thin two-dimensional organic–inorganic hybrid perovskites. *Science*. 2015. Vol. 349, No. 6255. P. 1518–1521.
103. Zhang W., Eperon G., Snaith H. Metal halide perovskites for energy applications. *Nature Energy*. 2016. Vol. 1. P. 16048.
104. Guo P., Stoumpos C.C., Mao L. et al. Properties of hybrid perovskites. *Nature Communications*. 2018. Vol. 9. P. 2019.
105. Ran R., Cheng C., Zeng Z.Y. et al. Mechanical and thermal transport properties of PbI_2 monolayer. *Philosophical Magazine*. 2019. Vol. 99, No. 10. P. 1277–1290.
106. Pedesseau L., Even J., Katan C. et al. Vibrational properties of 2H- PbI_2 semiconductors. *Thin Solid Films*. 2013. Vol. 541. P. 9–11.
107. Pugantseva O.V., Kramar V.M. Electron–phonon interaction in PbI_2 nanofilms. In: *Actual Problems of Semiconductor Physics*. Drohobych, 2013. P. 106–107.
108. Kramar V.M., Pugantseva O.V., Derevyanchuk A.V. Exciton–phonon interaction in PbI_2 nanofilms. *Low Temperature Physics*. 2014. Vol. 40, No. 8. P. 766–770.
109. Derevyanchuk A.V., Pugantseva O.V., Kramar V.M. Temperature effects in exciton absorption. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2014. Vol. 17, No. 2. P. 188–192.
110. Cröll A., Tonn J., Post E. et al. Thermal conductivity of PbI_2 . *Journal of Crystal Growth*. 2017. Vol. 466. P. 16–21.

111. Болеста І. М. Фізика твердого тіла. Львів : ЛНУ ім. Івана Франка, 2003. 480 с.
112. Паранський М. Д., Балазюк В. Н., Гунько М. М. Ауксетичні властивості кристалів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16, № 1. С. 34–43.
113. Pokatilov E.P., Nika D.L., Balandin A.A. Phonon spectrum in AlN/GaN heterostructures. *Superlattices and Microstructures*. 2003. Vol. 33. P. 155–171.
114. Zou J. Phonon dispersion in nanostructures. *American Journal of Physics*. 2008. Vol. 76. P. 460–463.
115. Balandin A.A., Wang K.L. Thermal conductivity decrease in quantum wells. *Physical Review B*. 1998. Vol. 58. P. 1544–1549.
116. Balandin A.A. Nanophononics. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2005. Vol. 5. P. 1015–1022.
117. Bannov N., Mitin V., Strosio M. Confined acoustic phonons. *Physica Status Solidi B*. 1994. Vol. 183. P. 131–142.
118. Boyko I.V., Gryschuk A.M. Spectrum of transverse acoustic phonons. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2016. Vol. 8. P. 04001.
119. Fan S., Yan T., Huang L. et al. Stress effect on thermal properties. *Semiconductor Science and Technology*. 2022. Vol. 37. P. 125006.
120. Zhang S., Tang X., Ruan H. et al. Stress effects in AlN/GaN nanofilms. *Applied Physics A*. 2019. Vol. 125. P. 732.
121. Balandin A.A., Nika D.L., Pokatilov E.P. Phonon spectrum in heterostructures. *Physica Status Solidi C*. 2004. Vol. 1. P. 2658–2661.
122. Balandin A.A., Pokatilov E.P., Nika D.L. Phonon engineering. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. 2007. Vol. 2. P. 140–170.
123. Zincenko N.D., Nika D.L., Pokatilov E.P., Balandin A.A. Thermal flux engineering. *Journal of Physics: Conference Series*. 2007. Vol. 92. P. 012086.
124. Bolen E., Deligoz E., Ozisik H. Thermal conductivity in PbI₂. *Solid State Communications*. 2021. Vol. 327. P. 114223.

125. Blencowe M.P. Phonons in low-dimensional structures. In: *Low-Dimensional Semiconductor Structures*. Cambridge : Cambridge University Press, 2001. P. 123–148.
126. Луцюк Ю. В., Крамар В. М. Спектр акустичних фононів у наноплівках. *Матеріали конференції MEICS–2018*. Дніпро, 2018. С. 166–167.
127. Derevyanchuk A.V., Lutsiuk Yu.V., Kramar V.M. Analytical method for phonon spectra. *Proceedings of SPIE*. 2020. Vol. 11369. P. 113691D. DOI: 10.1117/12.2553960
128. Lutsiuk Yu.V., Kramar V.M. Acoustic phonons in quasi-2D nanostructures. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2020. Vol. 12. P. 05033. DOI: 10.21272/jnep.12(5).05033
129. Lutsiuk Yu.V., Kramar V.M., Petryk I. Acoustic phonons in PbI₂ nanofilms. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2022. Vol. 23, No. 3. P. 478–483. DOI: 10.15330/pcss.23.3.478-483
130. Darakchieva V., Monemar B., Usui A. Lattice parameters of GaN. *Applied Physics Letters*. 2007. Vol. 91. P. 031911.
131. Quay R. Gallium Nitride Electronics. Heidelberg : Springer, 2008. 471 p.
132. Lutsiuk Yu.V., Kramar V.M. Acoustic phonons in quasi-2D nanostructures. *Book of Abstracts ISSSMC*. Odesa, 2019. P. 153.
133. Nilsson D., Janzen E., Kakanakova-Georgieva A. Lattice parameters of AlN. *Journal of Physics D*. 2016. Vol. 49. P. 175108.
134. Davydov S., Solomonov A.V. Elastic properties of nitrides. *Technical Physics Letters*. 1999. Vol. 25. P. 601–602.
135. Lutsiuk Yu., Kramar V., Petryk I. Acoustic phonons in PbI₂ nanofilms. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2022. Vol. 23. P. 478–483.
136. Minagawa T. Polytypes of PbI₂. *Acta Crystallographica A*. 1975. Vol. 31. P. 823–824.
137. Madelung O. et al. Lead diiodide properties. *Landolt–Börnstein*. 1998. Vol. 41C.

138. Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid State Physics. New York : Holt, 1976. 848 p.
139. Einstein A. Collected Papers. Princeton : Princeton University Press, 1989.
140. Debye P. Theory of specific heat. *Annalen der Physik*. 1912. Vol. 39. P. 789–939.
141. Zhou M., Duan W., Chen Y. et al. Properties of PbI₂ monolayer. *Nanoscale*. 2015. Vol. 7. P. 15168.
142. Zheng W., Zhang Z., Lin R. et al. High-crystalline PbI₂. *Advanced Electronic Materials*. 2016. Vol. 2. P. 1600291.
143. He K., Zhu J., Li Z. et al. PbI₂ photodetector. *Frontiers in Physics*. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11467-023-1323-1>
144. Shah K.S., Olschner F., Moy L.P. et al. PbI₂ X-ray detectors. *Nuclear Instruments and Methods A*. 1996. Vol. 380. P. 266–270.
145. Shah K.S., Bennett P., Klugerman M. et al. PbI₂ optical detectors. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 1997. Vol. 44. P. 448–450.
146. Lutsiuk Yu.V., Kramar V.M., Konstantynovych I.A. Thermophysical properties of nanofilms. *Proceedings of Freik Conference*. 2025. P. 67.
147. Lutsiuk Yu.V., Kramar V.M., Konstantynovych I.A. Acoustic phonons in PbI₂. *Journal of Thermoelectricity*. 2025. No. 3. P. 5–16.
148. Lutsiuk Yu.V., Kramar V.M., Konstantynovych I.A. Thermophysical properties of nanofilms. *Proceedings of Freik Conference*. 2025. P. 67.
149. Sears W.M., Morrison J.A. Low-temperature properties of PbI₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1979. Vol. 40. P. 503–508.
150. Silva T.S., Alves A.S., Pepe I. et al. Thermal diffusivity of PbI₂. *Journal of Applied Physics*. 1998. Vol. 83. P. 6193–6195.
151. Dean J.A. Lange's Handbook of Chemistry. New York : McGraw-Hill, 1979.
152. Kubaschewski O., Evans L.L. Metallurgical Thermochemistry. London : Pergamon Press, 1958.
153. Rothmann M.U., Lohmann K.B., Borchert J. et al. Lead iodide interfaces. *Advanced Materials Interfaces*. 2023. Vol. 10. P. 2300249.

154. Naseri M., Hoat D.M., Salehi K., Amirian S. Xl_2 monolayers. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 2020. Vol. 95. P. 107501.
155. Hu Y.F., Yang J., Yuan Y.Q., Wang J.W. GeI_2 monolayer thermoelectrics. *Philosophical Magazine*. 2019. Vol. 100. P. 782–796.
156. Lu N., Guan J. Thermoelectric performance of Xl_2 . *Chinese Physics B*. 2022. Vol. 31. P. 047201.
157. Anatychuk L.I., Vikhor L.N. Thermoelectricity. Chernivtsi : Institute of Thermoelectricity, 2012.
158. Anatychuk L. et al. Thermoelectric power sources. *Journal of Thermoelectricity*. 2024.
159. Mamykin S., Dzundza B., Shneck R. et al. Solar energy systems. *Journal of Thermoelectricity*. 2025.
160. Gao P., Grätzel M., Nazeeruddin M.K. Perovskites for photovoltaics. *Energy & Environmental Science*. 2014. Vol. 7. P. 2448–2463.
161. Nandi P., Giri C., Joseph B. et al. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ properties. *Journal of Physical Chemistry A*. 2016. Vol. 120. P. 9732–9739.
162. Zheng H., Dai J., Duan J. et al. Photoluminescence of perovskites. *Journal of Materials Chemistry C*. 2017. Vol. 5. P. 12057–12061.
163. Slack G.A. Thermal conductivity of crystals. *Solid State Physics*. 1979. Vol. 34. P. 1–71.
164. Morelli D.T., Slack G.A. Thermal conductivity materials. In: *High Thermal Conductivity Materials*. Springer, 2006.
165. Zhang Y. Debye–Callaway approach. *Journal of Materiomics*. 2016. Vol. 2. P. 237–247.
166. Mingo N. Thermal conductivity of nanowires. *arXiv*. 2003.
167. Nika D.L., Zinenko N.D., Pokatilov E.P. Thermal flux engineering. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. 2009. Vol. 4. P. 180.
168. Cahill D.G., Ford W.K., Goodson K.E. et al. Nanoscale thermal transport. *Applied Physics Reviews*. 2003. Vol. 93. P. 793–818.

169. Луцюк Ю. В. Групові швидкості акустичних фононів. *Фізика та освітні технології*. 2024. № 2. С. 40–46.
170. Lutsiuk Yu.V., Kramar V.M. et al. Thermoelectric properties of PbI_2 . *Journal of Thermoelectricity*. 2025.
171. Lutsiuk Yu.V., Kramar V.M. et al. Thermophysical properties of nanofilms. *Freik Conference*. 2025.
172. Lutsiuk Yu.V., Kramar V.M. et al. Acoustic phonons in PbI_2 . *Journal of Thermoelectricity*. 2025.
173. Schlüter I.C., Schlüter M. Electronic structure of PbI_2 . *Physical Review B*. 1974. Vol. 9. P. 1652–1663.
174. Street R.A., Mulato M., Schieber M. et al. PbI_2 detectors. *Proceedings of SPIE*. 2001. Vol. 4320. P. 1–12.
175. Holland M.G. Lattice thermal conductivity. *Physical Review*. 1963. Vol. 132. P. 2461–2471.
176. Mingo N. Thermal conductivity of Si nanowires. *Physical Review B*. 2003. Vol. 68. P. 113308.
177. Ansari M., Ashokan V., Indu B., Kumar R. Thermal conductivity of GaAs. *Acta Physica Polonica A*. 2012. Vol. 121. P. 639–646.
178. Grüneisen E. Theory of solids. *Annalen der Physik*. 1912. Vol. 344. P. 257–306.
179. Nitsch K., Rodová M. Thermomechanical properties of Pb halides. *Physica Status Solidi B*. 2002. Vol. 234. P. 701–709.

ДОДАТКИ

Додаток А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці у виданнях, включених до переліку наукових фахових видань України

1. Луцюк Ю. Температурні залежності усереднених групових швидкостей акустичних фононів у плоских наноплівках дийодиду свинцю. *Фізика та освітні технології*. 2024. № 2. С. 40–46. DOI:10.32782/pet-2024-2-6

Наукові праці у виданнях, включених до переліку наукових фахових видань України та проіндексовані у наукометричній базі даних Scopus

2. Lutsiuk Yu., Kramar V. Analytical calculation of frequency spectrum and group velocities of acoustic phonons in quasi-two-dimensional nanostructures. *Journal of Nano-and Electronic Physics*. 2020. Vol. 12, No 5. P. 05033 (Scopus). DOI:10.21272/jnep.12(5).05033

(Луцюк Ю. – здійснив математичні викладки й отримав аналітичні вирази, що описують дисперсійні залежності групових швидкостей фононів; методами комп’ютерного моделювання дослідив їх залежності від товщини наноплівки; виконав графічне представлення і аналіз отриманих результатів; брав участь в їх обговоренні та написанні тексту статті. Крамар В. – концептуалізація, аналіз результатів, формулювання висновків, написання тексту.)

3. Lutsiuk Yu., Kramar V., Petryk I. Frequency spectrum and group velocities of acoustic phonons in PbI₂ nanofilms. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2022. Vol. 23, No 3. P. 478–483. (Scopus). DOI:10.15330/pcss.23.3.478-483.

(Луцюк Ю. – комп’ютерне моделювання; графічне представлення, аналіз та опис результатів, підготовка до опублікування. Крамар В. – постановка задачі, узагальнення й обговорення результатів дослідження. Петрик І. – участь у підборі параметрів, необхідних для комп’ютерного моделювання, обговоренні отриманих результатів і технічному редагуванні англomовного варіанту рукопису.)

***Наукові праці, опубліковані у періодичних наукових виданнях,
проіндексованих у наукометричній базі даних Scopus***

4. Lutsiuk Yu., Kramar V., Konstantynovych I. Role of acoustic phonons in the formation of thermophysical properties of PbI_2 nanofilms. *Journal of Thermoelectricity*. 2025. No 3. P. 5–16 (Scopus). DOI:10.63527/1607-8829-2025-2-5-16.

(Луцюк Ю. – комп'ютерне моделювання, графічне представлення і аналіз отриманих результатів, участь у їх обговоренні та формулюванні висновків; написання рукопису статті. Крамар В. – постановка задачі, визначення методики дослідження, аналіз і обговорення результатів, формулювання висновків. Константинович І. – участь в обговоренні задачі, підготовці огляду літератури та аналізі отриманих результатів; рецензування рукопису. Войцехівська О. – участь в обговоренні отриманих результатів і технічному редагуванні англomовного варіанту рукопису.)

5. Lutsiuk Yu., Kramar V., Konstantynovych I. Role of acoustic phonons in the formation of thermophysical properties of PbI_2 nanofilms. *Journal of Thermoelectricity*. 2025. No 3. P. 5–16 (Scopus). DOI:10.63527/1607-8829-2025-3-5-17

(Луцюк Ю. – комп'ютерне моделювання, графічне представлення і аналіз отриманих результатів, участь у їх обговоренні та формулюванні висновків; написання рукопису статті. Крамар В. – постановка задачі, визначення методики дослідження, аналіз і обговорення результатів, формулювання висновків. Константинович І. – участь в обговоренні задачі, підготовці огляду літератури та аналізі отриманих результатів; рецензування рукопису.)

6. Derevyanchuk A., Lutsiuk Yu., Kramar V. An analytical method for investigations of acoustic phonon spectra in semiconductor ultra-thin flat films. *Proceedings of SPIE. Fourteenth International Conference on Correlation Optics*. 2020. Vol. 11369. P. 113691D (Scopus). DOI:10.1117/12.2553960.

(Луцюк Ю. – здійснив математичні викладки й отримав аналітичні вирази, що описують дисперсійні залежності частот акустичних фононів; методами

комп'ютерного моделювання дослідив їхні залежності від товщини наноплівки; виконав графічне представлення і аналіз отриманих результатів, брав участь в їх обговоренні та написанні тексту статті. Крамар В. – сформулював наукову проблему; сформулював методику теоретичного дослідження системи акустичних фононів у наноплівках; керував процесом аналізу отриманих результатів, формулювання висновків та написання тексту. Деревянчук О. – брав участь у підборі параметрів для здійснення комп'ютерного моделювання та аналізі отриманих результатів.)

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

7. Луцюк Ю.В., Крамар В.М. Аналітичний розрахунок спектру акустичних фононів у наноплівках GaN та AlN. *Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем : тези доповідей III Всеукраїнської науково-практичної конференції MEICS-2018 (21–23 листопада 2018 р., м. Дніпро) / уклад. О.В. Іванченко, О.В. Вашерук. Дніпро : Дніпровський нац. ун-т ім. О. Гончара, 2018. С. 166–167.*

(Луцюк Ю.В. – проведення досліджень, аналіз та опис результатів. Крамар В.М. – постановка задачі, обговорення результатів, узагальнення результатів дослідження.)

8. Lutsiuk Yu., Kramar V. Analytical calculation of the acoustic phonons spectra and group velocities in quasi-2D nanostructures. *Spectroscopy of Molecules and Crystals : Book of Abstracts of XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar (Odessa, Ukraine, August 25–30, 2019). Odessa, 2019. P. 153.*

(Луцюк Ю.В. – проведення дослідження, аналіз та опис результату. Крамар В.М. – визначення загальної схеми дослідження.)

9. Lutsiuk Yu., Kramar V. Influence of spatial confinements on the group velocities of acoustic phonons in PbI₂ nanofilms. *2nd International Research and Practice Conference “Nanoobjects & Nanostructuring” (N&N-2022) : Proceedings (Lviv, Ukraine, September 26–28, 2022) / Ivan Franko National University of Lviv; Shevchenko Scientific Society; eds. O. Reshetnyak, L. Boichyshyn, I. Marchuk. Lviv*

: Research and Publishing Center of the Shevchenko Scientific Society, 2022. P. 74–75.

(Луцюк Ю. – постановка задачі, комп’ютерне моделювання, оформлення результатів та їх оприлюднення. Крамар В. – концептуалізація, загальне керівництво.)

10. Lutsiuk Yu. Size-temperature changes of the averaged group velocities of acoustic phonons in PbI_2 nanofilms. *International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO–2024) (Uzhhorod, Ukraine, August 21–24, 2024)* / ed. by Dr. Olena Fesenko. Kyiv : Institute of Physics of NAS of Ukraine, 2024. P. 562.

11. Lutsiuk Yu , Kramar V., Konstantynovych I. Role of the acoustic phonon spectrum components in the formation of thermophysical properties of wurtzite-structure nanofilms. *XX International Freik Conference “Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems” (Ivano-Frankivsk, October 6–10, 2025)* / eds. L.I. Nykyruy, T.S. Potiatynnyk, M.D. Krainova, I.R. Mishchuk. Ivano-Frankivsk : Vasyl Stefanyk Carpathian National University, 2025. P. 67.

(Луцюк Ю. – постановка задачі, комп’ютерне моделювання, оформлення результатів та їх оприлюднення. Крамар В. – редагування тексту доповіді та загальне керівництво. Константинович І. – участь в обговоренні тексту доповіді та підготовці ілюстративних матеріалів.)

Відомості про апробацію результатів дисертації

1. III Всеукраїнська науково-практична конференція MEICS–2018 (21–23 листопада 2018 р., м. Дніпро), форма участі - дистанційна з публікацією тез.
2. XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar (Odessa, Ukraine, August 25–30, 2019), форма участі - дистанційна з публікацією тез.
3. 2nd International Research and Practice Conference “Nanoobjects & Nanostructuring” (N&N–2022) (Lviv, Ukraine, September 26–28, 2022), форма участі - дистанційна з публікацією тез.
4. International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO–2024) (Uzhhorod, Ukraine, August 21–24, 2024), форма участі - дистанційна з публікацією тез.
5. Ювілейна XX Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (ICPTTFN-XX) (Івано-Франківськ, 6-10 жовтня 2025 р.), форма участі - дистанційна з публікацією тез.